

N^o D'ORDRE :
2529
SÉRIE A, N^o 1663

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

D. G. DERVICHIAN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 juillet 1936 devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN..... *Président.*
A. COTTON..... }
F. PERRIN..... } *Examineurs.*

PARIS
MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

N^o D'ORDRE :
2529
SÉRIE A, N^o 1663

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

D. G. DERVICHIAN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1936** devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN..... *Président.*
A. COTTON..... } *Examineurs.*
F. PERRIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur, Physique du Globe.*

Professeurs honoraires

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.

Léon BRILLOUIN.
GOURSAT.
WALLERANT.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.

AUGER.
BLAISE.
DANGEARD.
JANET.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND..... T Chimie biologique.
M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN..... T Chimie générale.
Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jean PERRIN..... T Chimie physique.
H. ABRAHAM..... T Physique.
E. CARTAN..... T Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD..... T Physiologie végétale.
L. LAPICQUE..... T Physiologie générale.
A. COTTON..... T Recherches physiques.
J. DRACH..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles FABRY..... T Enseignement de Physique.
Charles PÉREZ..... T Zoologie.
Léon BERTRAND..... T Géologie structurale et géologie appliquée.
P. PORTIER..... T Physiologie comparée.
E. RABAUD..... T Biologie expérimentale.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
Paul MONTEL..... T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
P. WINTREBERT.. T Anatomie et histologie comparées.
L. BLARINGHEM.. T Botanique.
O. DUBOSCQ..... T Biologie maritime.
G. JULIA..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
C. MAUGUIN..... T Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY. T Pétrographie.
H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY..... T Application de l'analyse à la Géométrie.
L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH... T Physique théorique et physique céleste.
G. BRUHAT..... Physique.
E. DARMOIS..... Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE..... T Physique Générale et Radioactivité.
A. DUFOUR..... T Physique. (P. C. B.).
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND. T Botanique.

M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
ROBERT-LÉVY..... Zoologie.
F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... T Géologie.
P. PASCAL..... T Chimie minérale.
M. FRÉCHET..... T Calcul différentiel et Calcul intégral.
E. ESCLANGON... T Astronomie.
M^{me} RAMART-LUCAS T Chimie organique.
H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale.
FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. B.).
DE BROGLIE..... T Théories physiques.
CHRÉTIEN..... Optique appliquée.
P. JOB..... Chimie générale.
LABROUSTE..... Physique du Globe.
PRENANT..... Zoologie.
VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale.
BOHN..... Zoologie (P. C. B.).
COMBES..... Botanique (P. C. B.).
GARNIER..... T Mathématiques générales.
PÉRÉS..... Mécan. théor. des fluides.
HACKSPILL..... Chimie (P. C. B.).
LAUGIER..... Physiologie générale.
TOUSSAINT..... Technique Aéronautique.
M. CURIE..... Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD..... T Hautes températures.
CHAZY..... T Mécanique rationnelle.
GAULT..... Chimie (P. C. B.).
CROZE..... Recherches physiques.
DUPONT..... T Théories chimiques.
LANQUINE..... Géologie.
VALIRON..... Mathématiques générales.
BARRABÉ..... Géologie structurale et géologie appliquée.
MILLOT..... Zoologie (P. C. B.).
F. PERRIN..... Théories physiques.
VAVON..... Chimie organique.
G. DARMOIS..... Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A Monsieur JEAN PERRIN

Membre de l'Institut, Prix Nobel.

A Monsieur FRANCIS PERRIN

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris.

*En témoignage de profonde reconnaissance
et d'affection.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES

Par D. G. DERVICHIAN

Les couches monomoléculaires ont commencé à intéresser les physiciens par un certain côté qui relève plutôt de la physique amusante. Dès le début, pourtant, on y a vite aperçu un moyen élégant de parvenir aux limites de la divisibilité de la matière et d'évaluer directement les grandeurs moléculaires (J. Perrin, *Les Atomes*).

Les perfectionnements de la technique ont permis d'analyser de plus près les variations de la structure moléculaire dans les couches superficielles et de les rattacher aux actions intermoléculaires de cohésion ou d'affinité qui peuvent intervenir à la surface des liquides. De plus, les substances étalées possédant des molécules à dipôle électrique permanent, aux mesures des pressions superficielles, sont venues s'ajouter celles des variations de la différence de potentiel de contact air/liquide.

Il paraît actuellement une douzaine de mémoires par an se rapportant directement aux couches superficielles. Sans compter les nombreux travaux relatifs à des questions connexes et des applications, telles que la catalyse superficielle, les phénomènes intervenant dans l'adsorption, l'état colloïdal ou la dispersion et se rapportant à des sujets aussi variés que la Biologie, l'étude du graissage ou celui du flottage des minerais.

CHAPITRE PREMIER

Généralités.

Certaines substances sont susceptibles de s'étaler indéfiniment à la surface de l'eau, et ceci même après s'être réduites par ce fait à l'épaisseur d'une seule assise moléculaire. Effectivement, tout en étant retenues à la surface, les molécules de ce voile, *monomoléculaire* en épaisseur, s'écartent de plus en plus les unes des autres, tant qu'une substance étrangère, souillant fortuitement la surface de l'eau, ne s'oppose pas à leur expansion. Le voile ne peut plus s'amincir, mais ses mailles deviennent de plus en plus lâches.

Les conditions d'étalement et le comportement de ces couches font appel, pour leur interprétation, aux notions de *travail de cohésion* et de *travail d'adhésion*. Je commencerai donc par les définir en les rattachant respectivement aux grandeurs mesurables que sont la tension superficielle et la tension interfaciale (Hardy et Harkins).

Travail de cohésion et travail d'adhésion. — Au sein d'un liquide, isolons par la pensée un prisme de 1 cm^2 de section droite. Puis, en exerçant une traction aux deux bouts et en nous conformant aux conditions de la réversibilité, supposons que nous le séparions en deux tronçons suivant une section droite. Le travail W absorbé aura servi à créer deux surfaces libres du liquide, ayant chacune 1 cm^2 . Ce travail aura servi à vaincre les actions intermoléculaires de cohésion s'exerçant entre molécules identiques placées de part et d'autre de la surface de rupture. Chaque unité de surface

du liquide représente donc une réserve d'énergie libre de $W/2$, numériquement égale à sa tension superficielle γ . En réalité, c'est à partir de la mesure de sa tension superficielle que l'on évalue le travail de cohésion d'un liquide : $W = 2\gamma$ ⁽¹⁾.

Supposons maintenant que notre prisme géométrique ne soit pas rempli d'un seul et même liquide, mais que précisément la section droite de rupture soit celle qui sépare une substance liquide A d'une autre B. Comme la surface libre d'un liquide, la surface de contact entre deux liquides A et B présente une énergie libre, soit une *énergie interfaciale* γ_{AB} ergs par cm^2 , à laquelle correspond une *tension interfaciale* mesurable de γ_{AB} dynes par cm. Une expérience préalable, ne faisant intervenir que A ou B seul, nous aura permis de déterminer les tensions superficielles, ou autrement dit les énergies libres superficielles respectives γ_A et γ_B . Si donc nous arrachons l'une de l'autre les deux parties de la colonne, nous obtiendrons de part et d'autre des surfaces de 1 cm^2 , de natures différentes, représentant ensemble une somme d'énergie libre de $\gamma_A + \gamma_B$. Contrairement au cas d'un liquide unique, cette énergie n'aura été fournie qu'en partie par le travail d'arrachement W_{AB} , le reste provenant de l'énergie interfaciale γ_{AB} . Nous poserons donc que :

$$\gamma_A + \gamma_B = W_{AB} + \gamma_{AB}$$

et nous en déduirons la relation de Dupré :

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB},$$

W_{AB} est le travail d'adhésion des liquides A et B, il est d'autant plus grand que les deux substances ont plus d'affinité réciproque. Par contre, la tension interfaciale γ_{AB} varie en sens inverse. Elle peut être nulle (en même temps que la surface de séparation disparaît) pour le cas où les deux liquides sont miscibles ou peuvent se combiner.

(1) Voir *C. R.*, **200**, p. 2065 et **201**, p. 130 (1935).

Une application, qui nous sera utile par la suite, me permettra d'illustrer ces notions. A la température de 15° , l'octane normal a une tension superficielle de $21,3$ dynes-cm. (Ramsay et Shields) ; son travail de cohésion est donc de $W = 2\gamma = 42,6$ ergs-cm². A la même température, la tension interfaciale octane-eau est de $50,9$ dynes-cm. (Harking et Cheng) et la tension superficielle de l'eau, $73,2$. Ces chiffres nous donnent pour valeur du travail d'adhésion octane-eau, $W_{AB} = 73,2 + 21,3 - 50,9 = 43,6$ ergs-cm². On remarquera que l'énergie d'adhésion entre hydrocarbure et eau est à peu près la même que l'énergie de cohésion au sein même de l'hydrocarbure. Ceci semble, indépendamment de la température, se vérifier encore pour d'autres hydrocarbures que l'octane. Pour l'acide oléique, au contraire, la tension interfaciale n'est que de 12 dynes-cm., c'est-à-dire que, par suite de sa fonction acide, le travail d'adhésion à l'eau, $W_{AB} = 94$, est nettement plus grand que le travail de cohésion, $W = 62$ ergs-cm².

Conditions d'étalement d'une substance à la surface de l'eau. — Dans le cas des deux liquides superposés, la rupture au moment de l'arrachement ne doit pas se faire forcément à la surface de séparation. Ce sera vrai, si la cohésion dans chacune des substances l'emporte sur l'adhésion entre les deux. Si, par contre, le travail d'adhésion est supérieur au travail de cohésion d'un des liquides, le clivage se fera à l'intérieur de celui-ci et il en restera une couche étalée sur l'autre. Nous pourrions amincir cette couche adhérente par des clivages successifs, jusqu'à atteindre la limite de divisibilité de la matière ⁽²⁾.

La considération de ces deux cas, transposée dans le langage des tensions superficielles, se ramène à la règle du

(¹) Voir *C. R.*, **201**, p. 333 (1935).

triangle de Neumann. Supposer $W_{AB} >$ ou $< W_B$, revient à écrire que :

$$\gamma_A > \text{ ou } < \gamma_B + \gamma_{AB}$$

et l'on dira qu'une goutte d'huile de paraffine, déposée à la surface de l'eau, ne s'étale pas et se rassemble sous une forme lenticulaire par suite de l'équilibre entre les différentes tensions superficielles. Un élément du contour de la lentille appartenant à trois régions à la fois, est soumis à trois forces. Nous constatons que ces trois forces s'équilibrent :

$$\bar{\gamma}_A + \bar{\gamma}_B + \bar{\gamma}_{AB} = 0.$$

C'est-à-dire que les angles de contact a et b , que forment chacune des surfaces de la lentille avec le plan de la surface de l'eau, sont tels que :

$$\gamma_A = \gamma_B \cos a + \gamma_{AB} \cos b.$$

Remarquons de suite que la valeur maximum du second membre ne peut être que $\gamma_B + \gamma_{AB}$ et correspond au cas d'une lentille infiniment plate.

Précisément, pour l'acide oléique ($\gamma_B + \gamma_{AB} = 31 + 12 = 43$), ce maximum est encore très inférieur à $\gamma_A = 73$. Aussi, on constate qu'une goutte déposée à la surface de l'eau, s'éparpille aussitôt et s'étale tant que γ_A l'emporte, c'est-à-dire tant qu'il reste encore une partie déconvertie de la surface. Les clivages successifs se produisent en somme spontanément.

Existe-t-il une limite à l'étalement? — Supposons que la surface de l'eau ait une étendue indéfinie. La lisière de la lame d'acide oléique, soumise à une véritable *pression* d'expansion ($73 - 43 = 30$ dynes-cm.), avancera-t-elle indéfiniment? L'étalement se faisant aux dépens de l'épaisseur, s'il existe une limite à cette extension, à quelle épaisseur de

la couche correspond-elle ? Telle a été l'origine de l'étude des couches superficielles.

La gouttelette de substance grasse, que nous avons déposée à la surface de l'eau d'une cuve, a tût fait de s'étendre en une flaque, visible tant que son épaisseur est suffisante pour donner des couleurs irisées. Tout en assistant à la dislocation de la flaque, on remarque que ses fragments en s'étalant sont déportés par un mouvement d'ensemble divergeant du point où l'on a souillé la surface. On devine, même à première vue, qu'entre les flaques, une pellicule, beaucoup plus ténue et imperceptible, envahit la surface, éparpillant la lame et se formant à ses dépens. Pour l'acide oléique, la pression, et par suite la vitesse d'expansion, est tellement grande que le processus de l'étalement est en fait imperceptible. On voit en un clin d'œil la surface entière frissonner aussitôt que l'on y dépose une trace du corps gras.

On doit à Devaux un artifice qui permet de suivre indéfiniment l'étalement de la substance. Au moyen d'un tamis, saupoudrons de talc la surface non souillée de l'eau contenue dans une cuve. Si nous soufflons maintenant tangentielle-ment à la surface afin de balayer les grains de talc, nous pourrions facilement les rassembler contre une des parois de la cuve où ils formeront une plage bien uniforme et continue. Après l'avoir à nouveau saupoudrée, déposons au milieu de notre surface une quantité très faible d'un corps gras. Nous assisterons à une véritable « explosion à deux dimensions ». Autour du point touché, les grains de talc seront chassés vers la périphérie. Un cercle, démuné de talc, apparaîtra dont la circonférence ira en s'élargissant, envahissant très rapidement la surface entière. Chassée par la nappe d'huile, la lisière formée par le talc viendra se tasser sur les bords de la cuve. Saupoudrons encore une fois cette surface nue et soufflons tangentiellement. Nous constaterons que la surface ne se laisse plus balayer. Alors que l'on aperçoit des courants d'ensemble, tournoyant sous le jet d'air,

les grains de talc semblent conserver leurs distances mutuelles, accusant une certaine viscosité de la surface. Le talc ne glisse plus comme il le faisait sur la surface propre de l'eau ; chaque grain s'agrippe à la couche d'huile sous-jacente. La pellicule de la substance grasse n'est plus visible directement, mais sa présence est décelée par tous les petits flotteurs que constitue la poudre.

Si la quantité d'huile que nous avons déposée est suffisamment faible (relativement à la surface de la cuve), de nouveaux apports (effectués, par exemple, en touchant la surface avec un fil de platine à peine souillé de corps gras) produiront de nouvelles explosions qui seront de moins en moins violentes. Un dernier apport produira une auréole qui pourra s'arrêter bien avant d'atteindre les bords de la cuve et, au point touché, on apercevra, sous forme d'une fine gouttelette, l'excédent d'huile non étalée. À partir de cet instant, la surface sera insensible à tout nouvel apport ; nous ne réussirons à chaque fois qu'à déposer une nouvelle petite gouttelette au milieu des grains de talc définitivement figés. On dit alors que la surface, ou que la couche, est *saturée*.

Tous ces phénomènes que nous venons de décrire n'ont pour siège que la surface du liquide : les substances utilisées sont pratiquement insolubles et il ne se produit de perturbation en profondeur que tout au plus sur une épaisseur correspondant à quelques molécules. Dans l'étude de ce phénomène *superficiel* intervient comme variable l'*airé* de la surface au même titre que figure le volume dans l'équation d'état d'un liquide ou d'un gaz. Il est évident que la quantité de corps gras qu'il a fallu déposer sur l'eau pour atteindre la saturation ne serait plus suffisante pour une surface plus grande. Comme pour une solution, il faudrait parler d'une concentration — d'une *concentration superficielle* — c'est-à-dire de la quantité de substance grasse déposée par cm^2 . La surface étant délimitée, on peut déterminer la

quantité de matière grasse apportée en préparant au préalable une solution de celle-ci dans le benzène et en déposant, avec une pipette, un certain nombre de gouttes sur l'eau. Le benzène se répand, s'évapore et abandonne le corps gras sur la surface. Connaissant le titre de la solution et ayant déterminé une fois pour tout le volume de chaque goutte, une simple règle de trois permet d'évaluer le poids ou le volume de la substance grasse étalée à la surface.

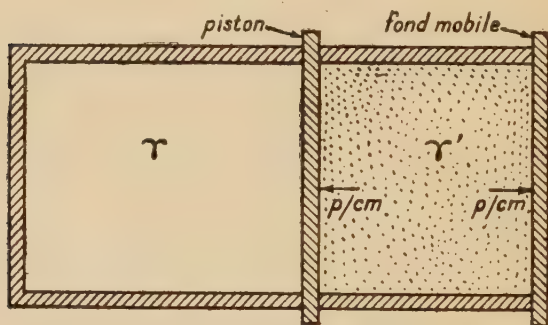


Fig. 1.

Mais, une certaine quantité de matière étant déjà étalée, il est surtout intéressant de pouvoir augmenter ou diminuer la surface disponible. Posons, à la surface de l'eau, un cadre rectangulaire fabriqué en assemblant quatre bandelettes découpées dans des feuilles minces de mica et enduites de paraffine (fig. 1). Le mica paraffiné flotte sur l'eau en s'y appliquant de toute sa surface et en présentant un angle de raccord nul avec le plan. Dans ces conditions, un tel cadre constitue un récipient parfaitement étanche pour une pellicule d'huile qu'on aurait déposée sur l'aire qu'il délimite. De même une bandelette mobile, jetée transversalement sur l'eau et s'appuyant par ses deux extrémités sur le cadre, peut partager la surface en deux compartiments isolés l'un de l'autre, mais dont on peut faire varier les aires. Cadre

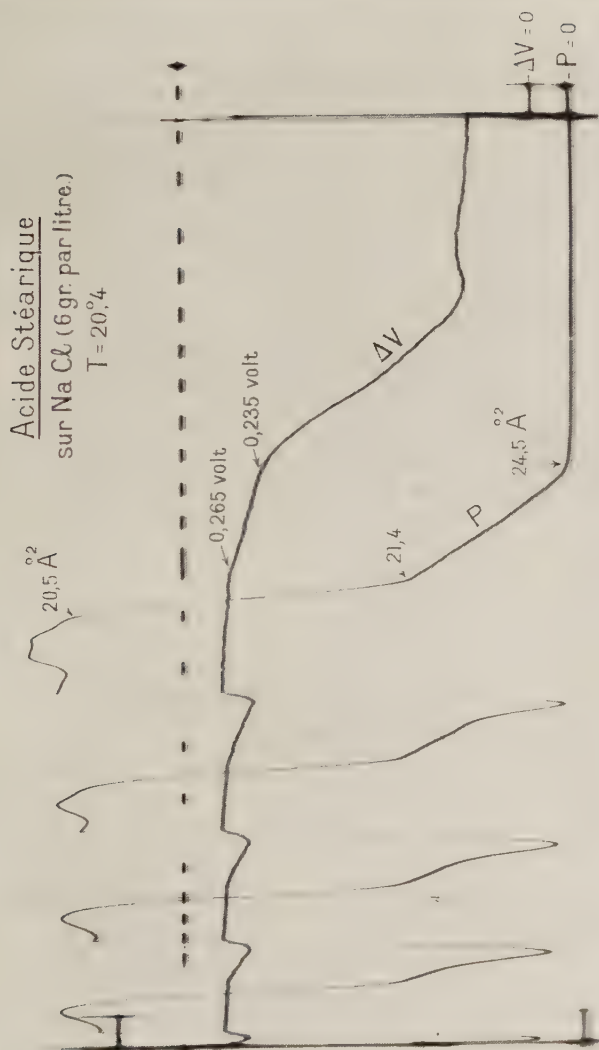
et bandelette mobile joueront pour nos couches minces (fluides à deux dimensions) le même rôle qu'un corps de pompe et un piston, pour un liquide ou un gaz (fluides à trois dimensions).

Ce corps de pompe étant réalisé, amenons la bandelette-piston presque à fond de course et formons, dans le petit espace libre, une couche *saturée*. Déposons par exemple de l'acide oléique par apports successifs jusqu'à ce qu'une dernière gouttelette, mise sur la surface, soit *en équilibre avec la nappe formée* et ne s'étale plus. Si maintenant nous augmentons progressivement la surface en reculant le piston, nous verrons la gouttelette se répandre, au fur et à mesure, en un cercle dénudé au milieu de la surface saupoudrée de talc. Puis, lorsque toute la gouttelette en excès se sera étalée, les grains de talc continueront à envahir bien uniformément l'espace que leur cède le piston, montrant bien que la couche, bien que non saturée, continue à se détendre sous l'action d'une véritable *pression* superficielle. Nous pourrions d'ailleurs déplacer le piston rapidement, d'une façon saccadée ; nous constaterons que la détente de la couche, au début pour ainsi dire instantanée, se fait de plus en plus lentement à mesure que la surface occupée est plus grande. Nous pouvons affirmer que la pression d'expansion varie en sens inverse de l'espace occupé par la couche. Nous verrons que cette expansion est encore décelable, alors que la surface sera devenue 1 000 fois plus grande. Le phénomène est réversible : en ramenant la bandelette, nous « compresserons » la pellicule et, si entre le piston et le cadre apparaît fortuitement une fuite, nous assisterons à une effusion du fluide entraînant les grains de talc révélateurs dans le compartiment « *vide* ». Cette effusion sera d'autant plus vive que notre fluide sera plus comprimé. Pour une réduction suffisante de la surface, réapparaîtront les fines gouttelettes (les « yeux de bouillon ») en équilibre avec la pellicule invisible.

Définition de la pression superficielle. — Tant qu'il s'agissait de l'étalement d'une goutte, nous avons vu que sa pression d'expansion représentait la différence $W_{AB} - W_B$ entre l'énergie d'adhésion et l'énergie de cohésion dans l'acide oléique ; ce qui est une autre façon d'exprimer la valeur de $\gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB})$. Mais, quelle relation peut-il exister entre la *pression* d'expansion et la *tension* superficielle, pour des couches ne renfermant plus de gouttelettes et de plus en plus diluées ? On peut dans ce cas mesurer la tension superficielle de l'eau surmontée de la couche superficielle diluée d'acide oléique. Ainsi qu'on le sait depuis longtemps, il suffit de traces infimes de souillures pour abaisser notablement la tension superficielle des liquides et de l'eau en particulier. On pourra donc confondre la valeur de cet abaissement observé avec la pression d'expansion de l'acide oléique, puisque celle-ci s'exerce en sens opposé à la tension superficielle ⁽¹⁾.

Nous pouvons même le démontrer de façon plus précise. Considérons le cadre que la bandelette-piston partage en deux compartiments (fig. 1). Celle de gauche, par exemple, est propre et présente la tension superficielle γ de l'eau pure, alors que celle de droite est souillée et accuse une tension superficielle plus faible γ' . Tout se passe donc comme si, le long de la bandelette et vers la gauche, s'exerçait une force $p = \gamma - \gamma'$ dynes par cm., égale à la différence des tensions superficielles. Effectivement, nous avons constaté que la bandelette est refoulée par la nappe d'huile qui se détend.

(1) C'est Agnès Pockels qui imagina l'artifice de la bandelette permettant soit de concentrer les impuretés sur une aire délimitée, soit de créer des surfaces propres en les raclant. Elle eut l'idée d'utiliser un solvant volatil pour déposer des quantités très minimes mais connues de corps gras. C'est elle qui, la première, pour interpréter la force d'expansion de ces matières grasses, parle de « pression superficielle, comparable à la pression osmotique » (1891).



Alors que la *tension* superficielle ne traduit que l'illusion de l'effet d'une membrane tendue à la surface de l'eau, nous pouvons donc parler, avec plus de raisons, d'une *pression* égale à l'abaissement de la tension superficielle, $p = \gamma - \gamma'$, et exprimant la force qu'il faut opposer par cm. le long de la lisière de la couche pour s'opposer à son expansion ⁽¹⁾.

Il est d'autant plus logique de parler de pression superficielle, que dans le cas de certaines couches, que nous appellerons *solides*, et avec lesquelles la surface acquiert une véritable rigidité, il serait malaisé de faire intervenir simplement la tension superficielle. La planche I se rapporte à une couche solide d'acide stéarique étalée sur une solution de chlorure de sodium. Les variations de la pression superficielle ont été enregistrées en même temps que, par le déplacement de la bandelette-piston, on rassemble et l'on comprime la couche. On voit que la pression croît très rapidement à partir d'un certain point, puis un maximum est atteint pour lequel la couche ne semble plus tenir sous la poussée tangentielle, elle se *brise*, la pression tombe parce qu'une partie de la substance quitte la surface, le restant de la couche se reconstitue, se recomprime, s'affaisse à nouveau et cela à plusieurs reprises tant que l'on continue à réduire la surface. Il s'agit bien dans ce cas d'une véritable force de compression s'exerçant dans le plan de la surface.

Mesure de la pression superficielle et premiers résultats.

— On pourra donc, en vue d'étudier les variations de la pression superficielle, déterminer, pour chaque concentration superficelle en substance grasse, l'abaissement correspondant de la tension superficielle. Mais on peut aussi mesurer *directement* la pression dans le plan de la surface. Pour cela le « fond » du corps de pompe (fig. 1) peut être consti-

⁽¹⁾ On trouvera dans un mémoire de A. Marcelin [*Ann. de Phys.*, X^e sér., t. 4 (1925)], la description de toute une série d'expériences justifiant la notion de pression superficielle.

tué par une bandelette mobile qui tend à céder sous la poussée de la couche plus ou moins comprimée. En mesurant la force qu'il faut opposer pour maintenir en place cette bandelette, on détermine la pression superficielle. Divers dispositifs ingénieux ont été utilisés pour mesurer la force d'équilibre : levier relié au fléau d'une balance (Langmuir), équipement à fil de torsion (Marcelin, Adam, Guastalla). Ils permettent d'apprécier des pressions allant du

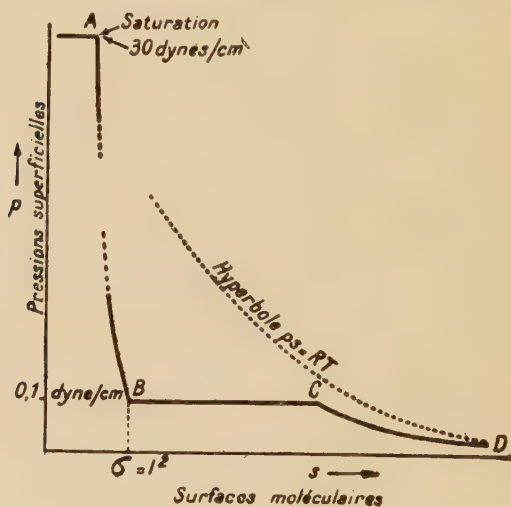


Fig. 2.

centième à plusieurs dizaines de dynes-cm. Toutes ces méthodes sont des méthodes de zéro, en ce sens que l'on mesure, pour chaque position du piston (pour chaque concentration superficielle), la force qu'il faut exercer pour ramener le fond mobile à sa position initiale. Nous parlerons plus loin d'un dispositif permettant l'enregistrement direct et continu. Disons tout de suite que les courbes obtenues, pour différentes substances, en portant en abscisses les surfaces occupées par la pellicule et en ordonnées les pressions cor-

répondantes, rappellent absolument les isothermes des gaz (courbes d'Andrews) (fig. 2). Aux très grandes dilutions : pressions très faibles, de quelques centièmes de dynes par exemple ; au fur et à mesure que l'on comprime, la pression croît proportionnellement à la concentration, c'est-à-dire que la courbe des pressions en fonction des surfaces a d'abord une allure hyperbolique (DC). Bientôt, apparaît un palier (CB) : la pression reste constante (un dixième de dyne par exemple) alors que la surface continue à diminuer. Puis brusquement la courbe se redresse et monte rapidement (BA) : pour une diminution relativement minime de la surface, on enregistre un très fort accroissement de la pression superficielle (30 dynes pour l'acide oléique). Ce maximum atteint, la tension ne varie pratiquement plus, bien que l'on continue à réduire la surface. Ce nouveau palier nous laisse supposer qu'il y a équilibre entre deux phases. En effet, en regardant bien la surface, on ne tarde pas à voir apparaître les fines gouttelettes : c'est la saturation.

D'ailleurs, la valeur correspondante de 30 dynes-cm. (pression de saturation) est bien égale à celle que nous avons calculée comme pression d'expansion d'une goutte (p. 5). Mais la mesure des pressions nous a permis d'enregistrer le moment précis où commence cette saturation, bien avant que les gouttelettes nous soient perceptibles. Nous pourrions en tirer des relations quantitatives.

Épaisseur de la couche superficielle. — Nous avons appris à déposer des quantités connues d'huile sur une surface délimitée. Déterminons, d'abord très grossièrement, la concentration superficielle à partir de laquelle l'abaissement de la tension superficielle commence à se faire sentir d'une façon appréciable ⁽¹⁾. Connaissant le volume v de l'huile

⁽¹⁾ Lord Rayleigh cherchait à déterminer la plus faible quantité d'huile pour laquelle les propriétés superficielles de l'eau sont modifiées d'une façon discontinue (arrêt des mouvements

étalée sur une surface d'aire s , le quotient $\frac{v}{s}$ donnera l'épaisseur de la couche. On constate que cette « épaisseur » est de l'ordre des dimensions moléculaires : une dizaine d'unités Angström pour l'acide oléique ou la trioléine. Dès lors, si elle est répartie d'une façon homogène, la couche ne peut être que *monomoléculaire* d'épaisseur.

Si la couche est monomoléculaire, la compression ne fait que rapprocher les molécules dans le plan de la surface, et le commencement de la saturation correspond au moment où les molécules, ne pouvant se resserrer davantage, quittent le plan pour commencer à donner naissance aux gouttelettes. C'est donc en ce point que les molécules, occupant la plus petite base, donneront à la couche l'épaisseur la plus grande et qui se rapprochera le plus des dimensions connues de la molécule d'acide oléique (Marcelin). Mais l'étude d'autres substances que l'acide oléique viendra nous apporter des preuves encore plus satisfaisantes. Nous verrons plus loin, qu'avec les acides solides à la température ordinaire, on trouve, dans les couches superficielles, des surfaces par molécule correspondant exactement aux dimensions moléculaires de la maille cristalline de ces acides étudiés aux rayons X.

Notre affirmation sur l'épaisseur de la couche se trouve donc confirmée et, du même coup se justifient deux hypothèses que nous avons faites implicitement : 1° que la lame a bien une épaisseur uniforme et n'est pas répartie, par

du camphre, abaissement de la tension superficielle, ellipticité négative de la lumière réfléchie). Il avait adopté la technique d'Agnès Pockels. Ayant évalué l'épaisseur de la couche, il n'hésita pas à admettre qu'elle devait correspondre à celle d'une seule assise moléculaire (1890-1899).

M. H. Devaux a généralisé ces résultats en opérant avec diverses substances. Il déterminait la surface que l'on arrive à faire occuper au voile d'huile en le refoulant avec le souffle vers le bord opposé de la cuve, sa lisière étant rendue visible par la poudre de talc.

exemple, en paquets discontinus ; 2° que l'on peut identifier le volume de la pellicule à celui de la substance avant son extension, en d'autres termes, que l'on peut utiliser, sans grande erreur, la même densité pour deux états peut-être différents par leur constitution (nous verrons d'ailleurs pourquoi).

Surface par molécule. — C'est avec réserve, néanmoins, qu'il faut parler de l'épaisseur de la couche ; mais ce dont nous pouvons parler avec plus d'assurance, c'est de la surface moléculaire. Connaissant la masse moléculaire et le poids de la substance étalée sur une surface mesurée, nous pouvons déterminer (pour chaque position du piston) en cm^2 la surface S occupée par molécule-gramme, ou mieux, la surface en $\text{\AA}^2$ disponible par molécule, soit $s = \frac{S}{N}$ ⁽¹⁾. Dans l'évaluation de la surface moléculaire, on ne fait aucune hypothèse sur la densité, celle-ci n'intervenant plus, mais il faut de toute façon utiliser des corps purs à poids moléculaires bien définis. On établira donc les courbes en portant en abscisses les surfaces par molécule (inverse de la concentration), et en ordonnées les pressions superficielles correspondantes que l'on aura observées.

La « surface d'extension maximum » et l'extension illimitée. — A. Marcelin s'est attaché à montrer (Lord Rayleigh paraissait l'admettre aussi) que, contrairement à ce qu'avait cru H. Devaux, les couches monomoléculaires peuvent s'étaler indéfiniment et qu'il n'existe pas, par conséquent, de surface dite « d'extension maximum ». Pourtant, toutes les mesures précises de Devaux et de Labrouste, sans parler des premières mesures de Marcelin lui-même, n'avaient-elles pas porté sur la détermination de la surface d'extension maximum ?

(1) $N = 6,06.10^{23}$ (nombre d'Avogadro) ; $1 \text{ \AA}^2$, carré de $1 \text{ \AA}$ de côté, équivalent à 10^{-16} cm^2 .

En réalité, de nouvelles recherches devaient montrer que les deux thèses étaient conciliables. En poussant très loin la détente au moyen d'un dispositif complètement étanche, Adam et Jessop ⁽¹⁾ ont obtenu, avec les différents acides gras saturés, une série d'isothermes dont la figure 2 ne fait que schématiser la forme générale. On voit alors que le point B s'identifie avec celui à partir duquel Lord Rayleigh commençait à observer un abaissement *sensible* de la tension superficielle et que la surface correspondante σ , que l'on avait prise pour une surface maximum d'extension, n'est en réalité qu'un point de discontinuité très important apparaissant au cours de l'extension illimitée.

L'orientation moléculaire. — Les recherches de Langmuir ont contribué grandement au développement, tant de la technique que de la théorie des couches monomoléculaires. Il a étudié systématiquement des corps purs, étalés en couches superficielles, au moyen du corps de pompe à deux dimensions et à paroi mobile qu'il avait imaginée ⁽²⁾.

C'est Langmuir qui, le premier, établit les isothermes en portant en abscisses les surfaces par molécules. Avec plusieurs acides gras appartenant à la même série que l'acide stéarique, il avait constaté que, non seulement les courbes avaient même allure, mais que, quel que fût le nombre d'atomes de carbone de la molécule (entre C_{14} et C_{20}), la surface moléculaire au début de la compression (point B) restait la même et voisine de $22 \text{ \AA}^2$. Cette constatation, ainsi que d'autres considérations, l'amènèrent à penser que les molécules, loin d'être sphériques, sont allongées conformément aux formules structurales de la chimie organique, la longueur étant proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de la chaîne, mais la section droite restant toujours la

⁽¹⁾ *Proc. Roy. Soc., A*, **110**, p. 423 (1926).

⁽²⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.*, **39**, p. 1868 (1917).

même. En admettant que, dans les couches superficielles, les molécules sont dressées suivant leur longueur, ne portant que par un bout sur la surface, on explique le fait que pour certaines couches l'épaisseur varie avec la longueur de la molécule, mais que la surface par molécule reste la même. Une précision de plus permet d'ailleurs d'expliquer cette disposition. La chaîne figurant la molécule d'acide gras se termine à un bout par un groupement CH_3 , alors qu'à l'autre se trouve le groupement fonctionnel COOH . Or le premier est *paraffinique* et les paraffines, qui en portent à chaque bout de leur chaîne, sont insolubles dans l'eau. Le groupement acide, COOH , par contre, est *hydrophile* : l'introduction d'une fonction acide dans la constitution d'une molécule de paraffine tend à la rendre soluble. En effet, les premiers de la série des acides gras (l'acide acétique $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ par exemple) sont beaucoup plus solubles que les autres parce que l'influence du groupement COOH y est prépondérante, alors que dans les termes supérieurs, le groupement hydrophile ne se trouve plus qu'au bout d'une longue chaîne paraffinique de plus d'une dizaine d'atomes de carbone et son influence se trouve de plus en plus atténuée. L'extrémité COOH de la molécule, attirée par l'eau, aura bien tendance à s'y dissoudre, mais le restant de la molécule sera réfractaire. C'est donc par l'extrémité COOH ou CH_2OH que les molécules d'acides gras ou d'alcools se fixent sur l'eau pour donner des pellicules insolubles et c'est cette attraction qui expliquera l'orientation ⁽¹⁾.

Ces idées de Langmuir se sont trouvées justifiées par les

(1) L'hypothèse de Langmuir rejoint en somme celle qui a été émise par Jean Perrin pour expliquer la constitution de lames de savon. En particulier, les parties les plus minces des bulles de savon seraient constituées par un « sandwich » dont les deux tranches externes sont formées par des couches monomoléculaires d'acide oléique adsorbées sur une feuille interne d'eau. Les deux tranches se rapprochent de plus en plus à mesure que la lame s'amincit.

travaux qui ont suivi. Les couches monomoléculaires formées par les triglycérides donnent pour σ des valeurs qui se rapprochent de trois fois de celle donnée par les acides. Pour elles, les trois chaînes acides de la molécule seraient aussi dressées, reposant sur l'eau par le groupement trialcool de la glycérine à laquelle elles sont associées. Une très curieuse expérience de Devaux apporte une confirmation objective à l'hypothèse de l'orientation des molécules par l'eau. On fond, sur l'eau bouillante, une certaine quantité de corps gras et on laisse refroidir l'ensemble. Le gâteau solide que l'on obtient présente une « mouillabilité » très différente suivant la face. Alors que l'eau roule à la face supérieure sans adhérer, elle se colle au contraire à la face qui s'est solidifiée au contact de l'eau : elle y adhère soit en gouttes, soit même en pellicule continue. Seules les molécules au contact de l'eau se sont orientées puis se sont figées par refroidissement, présentant toutes vers l'extérieur leur extrémité hydrophile.

Différence de potentiel électrique au passage d'une couche superficielle. — Deux métaux ou deux liquides différents mis en contact présentent une différence de potentiel. C'est l'effet Volta qui est à la base des piles électriques. Si au lieu de deux, on forme toute une chaîne de métaux différents, on sait que la différence de potentiel entre les deux métaux extrêmes est absolument indépendante des soudures intermédiaires, tant que celles-ci sont maintenues toutes à la même température. Des charges électriques égales et de signe contraire apparaissent sur chaque extrémité de la chaîne, charges dont la quantité dépend de la capacité du système ainsi formé. Pour augmenter celle-ci, on dispose la chaîne de façon à former un condensateur dont les armatures sont constituées par chacun des métaux extrêmes.

Mais en réalité la différence de potentiel que l'on mesure entre les armatures d'un tel condensateur n'est qu'une « dif-

férence de potentiel apparente » (Pellat). En effet, cette différence de potentiel est influencée, non seulement par l'état des surfaces extrêmes (traitement mécanique ou chimique subi), mais aussi par la nature du gaz qui les baignent et des vapeurs qui peuvent s'y adsorber. En somme, la chaîne ne se termine pas aux deux armatures du condensateur, il y a encore, à chaque extrémité, deux derniers contacts métal-air ou métal-vapeur qui interviennent. La différence de potentiel mesurée est celle qui existe entre les deux couches d'air ou de vapeur qui sont au contact des extrémités de la chaîne.

De même, si l'on remplace l'un des éléments extrêmes de la chaîne par un liquide ou un électrolyte, on constate que la différence de potentiel entre les armatures du condensateur métal-liquide est modifiée par des traces d'impuretés qui peuvent contaminer la surface du liquide. Dans le cas de l'eau, par exemple, alors que la différence de potentiel mesurée n'est que de l'ordre du volt, les variations, apportées par des matières grasses surnageant à la surface, peuvent atteindre plusieurs dixièmes de volt ⁽¹⁾.

Pour interpréter les différences de potentiel au contact de deux milieux, Helmholtz a introduit la notion de la couche double. C'est-à-dire un feuillet constitué par deux surfaces, parallèles et très rapprochées, portant, l'une, une couche uniforme de charges électriques positives et l'autre, une couche négative de même densité. Or, une couche monomoléculaire, avec l'ensemble des dipôles permanents de toutes ses molécules dressées sur la surface, reproduit bien une couche double. Si n est le nombre de molécules par cm^2 , la puissance de la couche double sera donnée par la somme des n moments dipolaires μ de chaque molécule, soit $U = n\mu$,

(1) L'abaissement de la différence de potentiel métal-électrolyte, provoquée par la présence de certaines substances organiques, connu depuis longtemps, a été étudié pour la première fois de façon systématique par Kenrick, puis par Guyot, Frumkin, par Shulman et Rideal et par Adam et Harding.

et la chute de potentiel produite par la couche monomoléculaire sera de $dV = 4\pi n\mu$.

Disons tout de suite que les valeurs trouvées pour le moment moléculaire sont bien du même ordre de grandeur (10^{-18} ues) mais nettement plus petites et variables suivant la nature des ions présents dans l'eau sous-jacente. Il n'en reste pas moins vrai que, lorsqu'on comprime ou détend, la valeur de la chute de potentiel observée varie en gros proportionnellement à la concentration superficielle. Aux points de discontinuité de la courbe des pressions superficielles correspondent des discontinuités dans l'effet électrique et, lorsqu'on atteint la saturation, la différence de potentiel se fixe également. Par cela, l'étude de cette nouvelle manifestation des couches superficielles ajoute de nouveaux renseignements sur leur constitution. D'autre part, l'écart entre la chute de potentiel observé et celui que nous fournit le calcul, lorsqu'on assimile la pellicule à une couche double de dipôles, nous indiquera dans quelle mesure et dans quel sens intervient la nature du support.

Les couches superficielles d'adsorption. — Nous verrons au Chapitre III que les substances insolubles, en les étalant indéfiniment sur l'eau, finissent par donner des couches dites « gazeuses ». Mais c'est surtout dans les couches d'adsorption que cet état apparaît.

On sait que beaucoup de substances en dissolution ont la propriété d'abaisser la tension superficielle du solvant. Gibbs et J. J. Thomson ont montré que, dans un état d'équilibre, l'énergie superficielle libre d'une solution devant être minimum, il suffit que la substance dissoute ait pour effet d'abaisser la tension superficielle, pour que sa concentration dans la région de la surface soit plus grande que dans le reste de la solution. Une relation, en fonction de la concentration c du corps dissous et de la dérivée $\frac{d\gamma}{dc}$ de la tension

superficielle par rapport à c , donne — en mol.-g. par cm^2 — la valeur de l'excédent de concentration :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc} :$$

c étant exprimé en mol.-g. par cm^3 et la tension superficielle γ en dynes-cm. R est la constante des gaz et T la température absolue.

Cette relation est valable surtout pour les grandes dilutions. Pour les plus fortes concentrations, il faut faire intervenir l'*activité* de la solution au lieu de la concentration.

Langmuir a émis l'hypothèse que l'excès de concentration du corps dissous se trouve entièrement localisé à la surface sous forme d'une couche monomoléculaire, semblable à celles données par les substances insolubles, mais en équilibre statistique avec les molécules se trouvant normalement réparties à l'intérieur du solvant. Ce serait une couche monomoléculaire d'adsorption.

B. v. Szyszkowski avait donné, pour les solutions d'acides gras, une relation empirique entre la tension superficielle et la concentration, sous la forme :

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1 - b \log \left(\frac{c}{a} + 1 \right) \quad (1),$$

où γ est la tension superficielle de l'eau pure, γ' la tension correspondant à une solution de concentration c , a et b des constantes.

Extrapolant cette relation pour les solutions assez étendues ($\frac{c}{a}$ est très petit par rapport à 1 et l'on peut ne garder que le premier terme du développement), Langmuir trouve que :

$$\frac{d\gamma}{dc} = \frac{\gamma' - \gamma}{c} .$$

(1) *Zeit. Phys. Chem.*, **64**, p. 392 (1908).

Cette valeur portée dans la formule de Gibbs-Thomson, lui donne pour la concentration superficielle de la couche d'adsorption :

$$\Gamma = \frac{\gamma - \gamma'}{RT}.$$

Soit en définitive, puisque la pression superficielle $p = \gamma - \gamma'$ et que la surface par molécule-gramme $S = \frac{1}{\Gamma}$,

$$pS = RT.$$

L'isotherme de la pression superficielle en fonction de la surface molaire se confond donc avec l'hyperbole des gaz parfaits, du moins pour les couches d'adsorption à la surface de solutions très diluées ⁽¹⁾.

Plusieurs expérimentateurs ont cherché à vérifier, par différentes méthodes, l'hypothèse de Langmuir ⁽²⁾. On trouvera la discussion détaillée de ces travaux dans un très important mémoire de Ch. Bouhet ⁽³⁾. Cet auteur a étudié la polarisation elliptique de la lumière réfléchie par la surface de l'eau contenant en solution les différents acides de la série grasse à différentes concentrations. Les résultats varient très régulièrement avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule d'acide gras et se raccordent avec les valeurs trouvées lorsque, au lieu d'opérer avec les acides gras solubles adsorbés à la surface de l'eau, on dépose une couche superficielle d'un terme supérieur et insoluble de la série.

⁽¹⁾ Langmuir avait aussi extrapolé, pour les solutions concentrées, les relations de Szyszkowski et de Gibbs. Il ne cherchait qu'un ordre de grandeur et avait trouvé que les concentrations superficielles limites, calculées dans ce cas, se rapprochaient de façon satisfaisante de celles que l'on trouve dans les couches superficielles de substances insolubles.

⁽²⁾ A. FRUMKIN, *Zeits. Phys. Chem.*, **116**, p. 466 (1925); RIEDEAL et SCHOFIELD, *Proc. Roy. Soc.*, **109**, p. 57 (1925); **110**, p. 167 (1926); RIEDEAL et CARY, *Proc. Roy. Soc.*, **109**, p. 301 (1925), etc...

⁽³⁾ *Ann. de Phys.*, X^e série, t. **15**, p. 5 (1931).

En même temps qu'il reprenait les mesures de Guyot sur les différences de potentiel au passage d'une couche monomoléculaire déposée sur l'eau, Frumkin ⁽¹⁾ a mesuré les variations dans la différence de potentiel air/eau produites par la dissolution d'acides gras solubles. Les différences de potentiel, observées dans les deux cas, sont tout à fait comparables.

L'hypothèse de Langmuir sur la présence d'une couche monomoléculaire à la surface des solutions se trouve donc confirmée par ces différentes recherches.

D'ailleurs, si l'on prend une solution d'un acide gras relativement peu soluble dans l'eau et que l'on souffle tangentielllement à la surface, après l'avoir saupoudrée de talc, on arrive à rassembler la couche d'adsorption et à la rendre visible. On constate de plus que cette couche rassemblée, couvre une aire d'autant plus grande que la solution est plus concentrée. La couche d'adsorption étant ainsi rendue visible, on peut songer à mesurer directement sa pression superficielle en établissant un équilibre entre celle-ci et la pression exercée par un jet d'air dirigé sur la surface ⁽²⁾.

J'ai donné dans un mémoire paru en 1933 ⁽³⁾ des résultats obtenus par cette méthode. J'ai trouvé en particulier, qu'aux très grandes dilutions, la pression superficielle est proportionnelle à la concentration de la solution et que par suite la couche est bien assimilable à un gaz parfait.

(1) *Zeit. Phys. Chem.*, **116**, p. 485 (1925).

(2) MARCELIN et DERVICHIAN, *C. R.*, **195**, p. 866 (1932).

(3) *Journ. de Chim. Phys.*, **30**, p. 468 (1933).

CHAPITRE II

Appareils de mesure.

Les méthodes de mesure ordinaires, qui sont des méthodes de zéro, ne permettent d'établir les courbes que par toute une série de mesures portant sur la détermination d'un certain nombre de points. Cela nécessite, pour chaque mesure, un temps variant d'une à deux minutes. Or, la plupart des couches, pour ne pas dire toutes, bien que formées à partir de substances pratiquement insolubles, tendent, surtout aux fortes compressions, à disparaître, soit par dissolution dans le support, soit par affaissement sur elles-mêmes. Par ailleurs, nous verrons que, dans certains intervalles, la température en variant peut modifier notablement l'état des couches, ce qui nécessite sa constance pendant toute la durée des mesures. Enfin, d'une façon générale, la détermination des différents points de la courbe ne porte jamais sur le même individu : souvent, on est obligé de reformer une nouvelle couche pour chacun des points.

Il m'est apparu que ce qu'il importait dans ces expériences c'était, beaucoup plus que la mesure précise d'un point au centième près, la détermination plus fine de l'allure des courbes, ou, si l'on veut, de la dérivée en chaque point. En effet, les courbes présentent, en plus de certains points de discontinuité bien nets, des inflexions parfois très légères mais constantes, correspondant à des valeurs intéressantes de la surface moléculaire, et qu'il est impossible de marquer lorsqu'on trace une courbe par points. Il se produit aussi, pour certaines substances et dans certaines conditions, des

brisures et des inflexions beaucoup plus notables mais ne correspondant qu'à des états métastables, parfois irréversibles, de la couche et que l'on ne peut songer à déceler que par un enregistrement continu et assez rapide.

Il était donc utile de réaliser un ensemble d'appareils permettant d'enregistrer automatiquement et de façon continue les variations simultanées de la pression superficielle et de la différence de potentiel en même temps que l'on comprime la couche superficielle.

1. **Mesure des pressions superficielles.** — Ainsi que nous l'avons vu, dans l'appareil de Langmuir, dont ceux de A. Marcelin et N. K. Adam ne sont que des formes perfectionnées, le « fond » du corps de pompe est constitué par une bandelette mobile qui tend à céder sous la poussée de la couche plus ou moins comprimée. La bandelette se déplace. On la ramène à sa position initiale, au zéro, en agissant soit sur un levier, soit sur un fil de torsion et l'on mesure la force qu'il faut exercer pour l'y maintenir. Cette force agissant sur toute la longueur de la bandelette, on en déduit la pression superficielle s'exerçant par cm. de longueur.

Les dispositifs Langmuir, Marcelin ou Adam, et encore moins la méthode d'arrachement de Lecomte du Nouy (puisque irréversible) ne pouvaient s'adapter à l'enregistrement. J'ai eu recours à une très ancienne méthode de Wilhelmy qui ne modifie pratiquement pas la surface tout en étant très sensible aux variations de la tension superficielle. A. Frumkin l'avait utilisée pour la mesure des tensions superficielles de solutions d'acides gras dans l'eau ⁽¹⁾.

Une lamelle de verre très mince (lamelle couvre-objet de microscope), soudée par le bord à l'extrémité d'une tige de verre, est suspendue au-dessous de l'un des plateaux d'une

(¹) A. FRUMKIN, *Zeit. Phys. Chem.*, **116**, p. 466 (1925).

balance. Cette lamelle peut plonger verticalement et partiellement dans le liquide dont on veut mesurer la tension superficielle. On réalise d'abord l'équilibre du système avant de plonger la lamelle dans le liquide. L'équilibre est rompu aussitôt que la lame traverse la surface de séparation air-eau, par exemple. En effet, le système se trouve soumis aux forces suivantes :

1° Une traction vers l'intérieur de l'eau, due à la tension superficielle. Elle représente le poids de la pellicule d'eau qui a grimpé le long des faces de la lamelle et qui s'y trouve suspendue par capillarité ;

2° Une poussée d'Archimède, égale au poids du volume d'eau déplacé par la lamelle.

Cette dernière dépend de la section de la lamelle, par conséquent de son épaisseur, alors que la première n'est proportionnelle qu'à la longueur du contour de cette section, c'est-à-dire pratiquement à la largeur de la lame. Plus celle-ci est mince, plus l'effet de la traction l'emporte sur celui de la poussée, et la balance penche du côté de la lamelle. On ramène la balance au zéro initial comme s'il s'agissait d'une pesée. L'augmentation de poids p représente l'excès de la force d'origine capillaire sur la poussée d'Archimède. Cette poussée s'évalue aisément en déterminant, par une méthode quelconque (cathétomètre), la hauteur dont plonge la lamelle, la section étant mesurée une fois pour toutes.

l étant la largeur de la lame, e , son épaisseur, h la hauteur dont elle plonge, d la densité du liquide, γ la tension superficielle, on a, entre l'augmentation de poids p et ces grandeurs, la relation :

$$p = 2l\gamma - lehd \quad (1)$$

d'où l'on peut déduire γ .

Principe de l'appareil enregistreur des pressions superficielles. — Il s'agissait d'adapter cette méthode à l'enregistrement. Dans le cas des couches monomoléculaires, c'est plutôt des variations de γ qu'il s'agit de mesurer et non la tension superficielle absolue. En différenciant la relation (1), nous obtenons :

$$\Delta\gamma - \frac{ed}{2} \Delta h = 0 \quad (2)$$

Nous remarquons que la largeur l de la lame n'intervient pas. D'autre part, p , e , d étant invariables, nous pouvons écrire :

$$\Delta\gamma - \frac{1}{K} \Delta h = 0 \quad (2')$$

K sera une constante de sensibilité du dispositif.

L'équilibre étant réalisé pour une position *quelconque* de la lamelle plongée dans l'eau, on conçoit que tout abaissement de la tension superficielle est compensé, dans une nouvelle position d'équilibre, par une augmentation du poids, c'est-à-dire par une diminution de la poussée d'Archimède, pratiquement par une expulsion de la lamelle hors de l'eau. La diminution de h étant directement proportionnelle à celle de γ , les deux variations pourront se faire d'une façon continue.

Le coefficient de sensibilité propre à la balance ne peut intervenir que pour diminuer la constante de K , sans altérer la proportionnalité entre $\Delta\gamma$ et Δh . Du reste, pour opérer avec la plus grande sensibilité, on déplacera le centre de gravité du fléau de manière à l'amener dans la position de l'équilibre indifférent. Les constantes de la balance n'interviennent plus.

Pour fixer les idées, j'indique que dans le cas d'une lame de 0 mm. 1 d'épaisseur plongeant dans l'eau, une diminution de la tension superficielle de 1 dyne-cm. produit un

soulèvement de $\Delta h = 2$ mm., déplacement que nous pouvons amplifier au moyen d'un levier optique. Si nous fixons un miroir sur l'axe du fléau, celui-ci ayant des bras de 15 cm., nous obtenons un déplacement correspondant du spot de 24 mm. sur une échelle placée à 90 cm.

Les déplacements correspondants aux fortes pressions superficielles seraient hors d'échelle. Il faut diminuer la sensibilité et, par conséquent, ajouter une force antagoniste qui reste toujours proportionnelle à Δh . A étant le coefficient de proportionnalité de cette nouvelle force, la relation (2) prendrait la forme :

$$2l.\Delta\gamma - (led + A)\Delta h = 0 \quad (3)$$

soit :

$$\Delta\gamma - \left(\frac{l}{K} + \frac{A}{2l} \right) \Delta h = 0 \quad (3')$$

(Ici, par contre, la largeur l de la lamelle intervient ; nous pourrions par conséquent diminuer encore la sensibilité en prenant une lamelle moins large.)

Pour créer une force antagoniste, on pourrait penser à utiliser un fil de torsion horizontal autour duquel pourrait osciller un fléau très léger. Mais cela est susceptible de donner naissance à des oscillations propres du fil, à un fléchissement variable suivant les poids agissant aux extrémités du fléau. D'autre part, on ne pourrait au cours des mesures modifier facilement le coefficient de torsion (c'est-à-dire la constante A), ni surtout passer au cas limite $A=0$ de la très grande sensibilité. J'ai eu donc recours à un dispositif faisant encore intervenir la poussée d'Archimède. Sous l'autre plateau de la balance se trouve suspendue une tige cylindrique plongeant *partiellement* dans de l'huile de vaseline contenue dans un récipient. Lorsque la lamelle, poussée hors de l'eau par la pression superficielle, soulèvera l'un des plateaux, la tige cylindrique, placée sous l'autre, plongera

d'une quantité égale (ou en tout cas proportionnelle, si les bras du fléau sont inégaux) et sera allégée, pour chaque unité de longueur dont elle s'enfonce, d'une quantité constante $A = sd'$ (s , section du cylindre, d' , densité de l'huile). On pourra jouer sur la sensibilité en utilisant des tiges de différentes sections. L'essentiel est que la partie du cylindre, qui, dans sa course, traverse la surface de l'huile, soit de section constante.

A titre d'exemple, avec la même lamelle de 22 mm. de largeur et un cylindre de 6 mm. de diamètre, on trouve $\left(\frac{1}{k} + \frac{A}{2 \cdot l}\right) = 0,16$, c'est-à-dire que, pour 1 dyne, le spot ne se déplace plus que de 2 mm. environ au lieu de 24. D'ailleurs, l'étalonnage se fait directement en repérant les différentes positions du spot lorsqu'on ajoute, ou qu'on retranche un poids connu du côté même de la balance où se trouve la lame. Un calcul simple permet de ramener ce poids à son équivalent en dyne-cm. de pression superficielle s'exerçant le long des faces de la lamelle.

Réalisation pratique. Balance. — Celle-ci, spécialement construite, présente quelques caractéristiques spéciales. Toute la partie mobile (fléau, étriers, plateaux), afin d'avoir l'inertie la plus faible possible, est en duralumin. Les plateaux sont d'ailleurs de dimensions très réduites et leur mode de suspension permet de les fixer à des hauteurs variables sous les étriers. Cela permet de régler l'enfoncement, soit de la lamelle, soit du cylindre, dans les liquides correspondants. Les couteaux et les plans sont en agate. La longueur effective de chaque bras du fléau est de 15 cm. La longueur relativement grande des étriers et une disposition spéciale de la fourchette permettent au fléau d'avoir une course variable et beaucoup plus grande que dans les balances courantes. Un miroir concave est fixé à l'extrémité d'une tige qui se trouve dans le prolongement de l'axe passant par le couteau central (fig. 5).

Lamelle. — Ainsi que nous l'avons dit, celle-ci est faite d'une lamelle couvre-objet de microscope de 0 mm. 09 d'épaisseur soudée par le bord à une tige de verre effilée, dont l'autre extrémité est recourbée en crochet permettant la suspension sous le plateau. Dans le tube de verre a été introduite une petite quantité de mercure pour alourdir l'ensemble et le maintenir vertical. Toute cette partie en verre est passée au mélange sulfo-chromique et lavée avant chaque opération.

Cylindre antagoniste. — Suivant la sensibilité voulue, celui-ci a un diamètre de 4 à 7 mm. Il est constitué par une tige creuse de duralumin *t* fermée à sa partie inférieure. Sur celle-ci est fixé un disque permettant d'amortir les oscillations. Le diamètre du disque est choisi de façon à se placer, pour chaque sensibilité, dans les conditions de l'amortissement critique. Pour la plus grande sensibilité, on utilise toujours un disque amortisseur, mais suspendu, au sein de l'huile de vaseline, par un simple fil de cuivre de quelques dixièmes de mm. de diamètre et dont l'effet antagoniste est par suite négligeable.

II. Mesure des différences de potentiel au passage de la couche. — L'abaissement de la différence de potentiel métal-électrolyte, provoqué par la présence de certaines substances organiques, connu depuis longtemps, a été étudié pour la première fois de façon systématique par Kenrick ; puis par Guyot ⁽¹⁾, Frumkin ⁽²⁾, par Schulman et Rideal ⁽³⁾, et par Adam et Harding ⁽⁴⁾.

Voici le dispositif utilisé par Guyot et repris par les autres

⁽¹⁾ GUYOT, *Ann. de Physique*, 10^e sér., t. 2, p. 506 (1924).

⁽²⁾ FRUMKIN, *Zeit. Phys. Chem.*, 116, p. 486 (1925).

⁽³⁾ SCHULMAN and RIDEAL, *Proc. Roy. Soc., A*, 130, p. 259 (1931).

⁽⁴⁾ ADAM and HARDING, *Proc. Roy. Soc., A*, 138, p. 411 (1932).

expérimentateurs. L'électrode métallique constitue un disque qui se trouve placé au-dessus de la surface de l'eau. On forme une pile à gaz en ionisant l'air compris entre les armatures de cette espèce de condensateur constitué par le plateau métallique et la surface de l'eau. Le problème revient donc à mesurer la différence de potentiel aux bornes de cette pile, et les variations qu'elle subit. Ceci se fait par une méthode d'opposition, l'électromètre utilisé étant soit un électromètre à quadrants, soit un Lindemann.

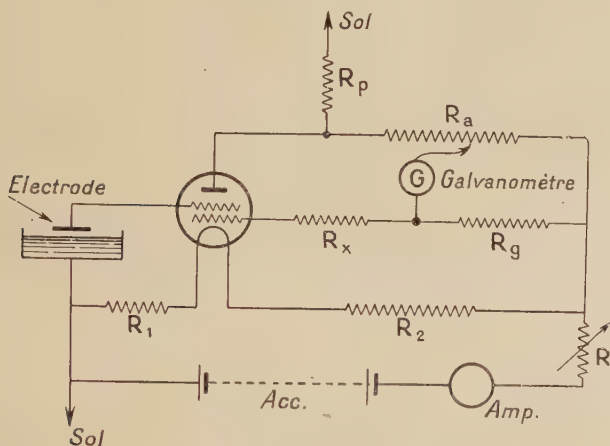


Fig. 3.

J'ai pensé que le dispositif de la pile à gaz pouvait très bien s'adapter à l'utilisation d'une lampe électromètre associée à un galvanomètre. Ceci permettrait soit d'effectuer des mesures plus rapides par lecture directe, soit d'enregistrer simultanément les variations de la différence de potentiel en l'associant avec l'appareil enregistreur des pressions superficielles.

En collaboration avec M. C. O'Ceallaigh nous avons réalisé un montage permettant d'obtenir un zéro bien constant, condition indispensable pour un enregistrement fidèle. La lampe électromètre utilisée est une Mazda bigrille, dont la

résistance interne (10^{16} ohms) est de beaucoup supérieure à celle de la pile à gaz, et dont les caractéristiques présentent une partie bien rectiligne et assez étendue pour contenir amplement les variations à mesurer. Dans le montage, que reproduit la figure 3, sont compensées, d'une part, les variations dues aux irrégularités dans l'émission électronique du filament et, d'autre part, celles provenant des changements de la tension de la batterie qui alimente la lampe. C'est le dispositif général de Du Bridge ⁽¹⁾ avec la modification qu'y ont apportée J. J. Dowling et C. O'Ceallaigh ⁽²⁾.

Un premier circuit, formé de la batterie et des résistances R_1 , R_2 , R , alimente le chauffage de la lampe. Les résistances permettent d'obtenir les chutes de tension nécessaires pour porter la grille et la plaque aux potentiels voulus. Un second circuit permet de compenser le courant plaque par le courant grille. Le galvanomètre est placé au milieu du pont dont les différentes branches sont constituées par la résistance interne de la lampe elle-même et par les résistances R_a , R_g , R_x , — R_a seul étant variable. Soit i_a le courant plaque et i_g le courant grille. Le galvanomètre est au zéro lorsque :

$$R_a i_a = R_g i_g.$$

Du Bridge a signalé que, dans le cas des lampes bigrilles, tout changement dans l'émission électronique du filament produit dans les courants grille et plaque des variations telles que :

$$\frac{di_a}{i_a} = \frac{di_g}{i_g}.$$

Il s'ensuit que, pour le montage indiqué, le zéro du galvanomètre ne doit pas varier.

⁽¹⁾ *Rev. Sc. Inst.*, **4**, p. 532 (1933).

⁽²⁾ *Phil. Mag.*, **20**, p. 532 (1935).

Quant à la résistance variable R_p , elle permet de compenser les variations qui proviennent des changements dans la tension de la batterie. En effet, si cette tension baisse par exemple, les potentiels grille et plaque diminuent, mais, alors que le courant grille ne subit qu'une diminution, le courant plaque subit, en même temps qu'une diminution, une augmentation due au fait que du même coup la grille de contrôle est devenue moins négative. La résistance R_p supplée à ce déséquilibre en fournissant un courant supplémentaire qui ne dépend que de la tension de la batterie.

Grâce à ce montage, la lampe nous donne un zéro très constant par rapport au temps nécessaire pour effectuer toute une série de mesures. D'autre part, ainsi que nous l'avons dit, les déviations sont proportionnelles sur tout l'intervalle où nous opérons, 1 mm. sur une échelle placée à 1 m. correspondant à 2 millivolts environ. Le galvanomètre utilisé est d'une sensibilité relativement faible ($1,4.10^{-8}$ A), c'est dire que l'on pourrait au besoin apprécier des fractions de millivolt.

Description des appareils. — Afin de la protéger électrostatiquement, la lampe est enfermée dans une boîte métallique mise au sol. La grille de contrôle de la lampe est reliée directement à une tige conductrice qui, traversant le fond de la boîte à travers un bouchon d'ambre isolant, supporte l'électrode métallique. On peut éloigner ou rapprocher celle-ci de la surface de l'eau en soulevant ou abaissant l'ensemble qui est suspendu, par des vis de rappel, au-dessous d'un support à crémaillère. Les faces latérales de la boîte dépassent le fond et forment écran autour de l'électrode qui est constituée par un disque perforé d'environ 4 cm. de diamètre. La substance ionisante — du polonium — a été déposée sur une plaque circulaire, d'un diamètre légèrement inférieur, posée sur la face postérieure du disque perforé. De cette façon, les rayons α , passant à travers les ouvertures,

ionisent la couche d'air comprise entre l'électrode et l'eau.

Une des faces de la boîte s'ouvre et permet, en agissant sur un commutateur placé à l'intérieur, de connecter la grille de contrôle de la lampe, soit avec le disque, soit avec un autre conducteur relié à un potentiomètre d'étalonnage.

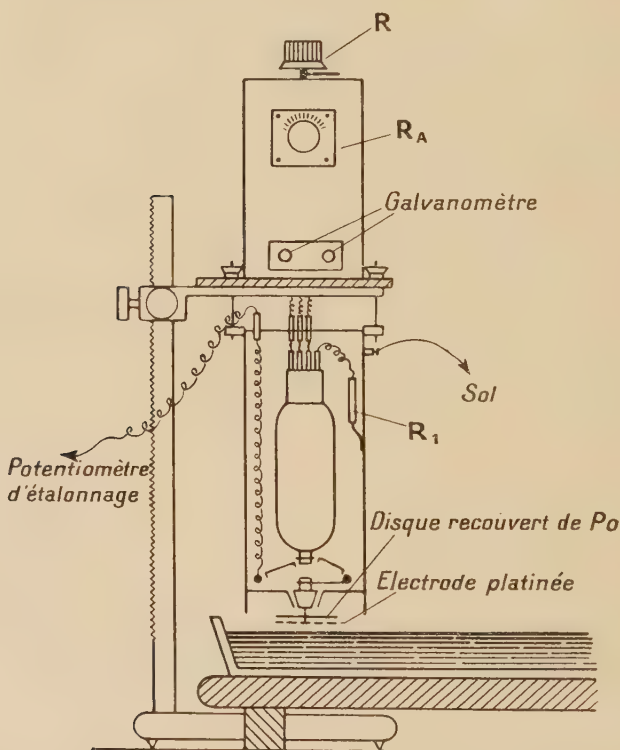


Fig. 4.

Les conducteurs soudés aux autres bornes de la lampe sortent de la partie supérieure de la boîte et se raccordent aux différentes résistances fixes ou variables placées dans une seconde boîte au-dessus du support.

Le courant variable donné par la lampe est amené au gal-

vanomètre par deux fils sous gaine métallique. Le galvanomètre, du type « Micro » (Kipp et Zonen), a une sensibilité de $1,4 \cdot 10^{-8}$ ampère et une période de $2/10^6$ de seconde. Il est rendu apériodique par un shunt de résistance convenable. Pour obtenir un enregistrement bien net, il doit être très soigneusement isolé de toutes vibrations mécaniques. Pour cela, il est placé sur un support très lourd entièrement indépendant de la table qui supporte tous les autres appareils.

L'eau de la cuve mise à la terre constitue, elle aussi, un écran contre les influences électrostatiques fortuites. Une étude préalable m'ayant montré l'inutilité de l'emploi d'une électrode au calomel, c'est par une simple électrode métallique qui y plonge que la cuve est reliée électriquement au sol. Les courants qui passent sont en effet beaucoup trop faibles pour polariser. Par ailleurs, la détermination de la différence de potentiel électrode/eau n'a pratiquement pas d'intérêt, puisque c'est des variations à partir d'une origine *quelconque* que l'on mesure et que, de toute façon, la différence de potentiel totale mesurée :

électrode au sol-eau + eau-air + air-disque isolé

dépend, comme on le sait, de l'état de la surface du disque. Celui-ci a été platiné.

L'emploi d'un autre appareil, du type de celui de Pellat ⁽¹⁾, avait montré que, toutes choses égales d'ailleurs, la différence de potentiel variait de quelques dizaines de mil-

(¹) H. PELLAT, *J. Phys.*, 1^{re} série, p. 145 (1880). La différence de potentiel entre deux plaques de métaux différents est mesurée par une méthode statique. La méthode est basée sur le principe du condensateur variable. En écartant les deux disques, après avoir rompu leur contact, l'électromètre, réuni à l'un d'entre eux, ne doit accuser aucune charge, si la différence de potentiel d'opposition du potentiomètre est bien égale à celle que l'on mesure. Pour la mesure des différences de potentiel air-liquide par cette méthode, j'avais simplement remplacé l'un des disques métalliques par l'eau de la cuve.

livolts suivant que le disque isolé était placé plus ou moins près de la surface de l'eau.

Ces variations proviennent de la vapeur d'eau adsorbée sur la surface du métal. La quantité adsorbée varie en effet avec le temps et atteint une valeur de saturation qui dépend de la densité de vapeur en équilibre au-dessus de l'eau : densité qui décroît à mesure qu'on s'en éloigne. Il y a donc intérêt à recouvrir la surface du disque d'un métal sur lequel la vapeur d'eau s'adsorbe peu. En remplaçant le nickel

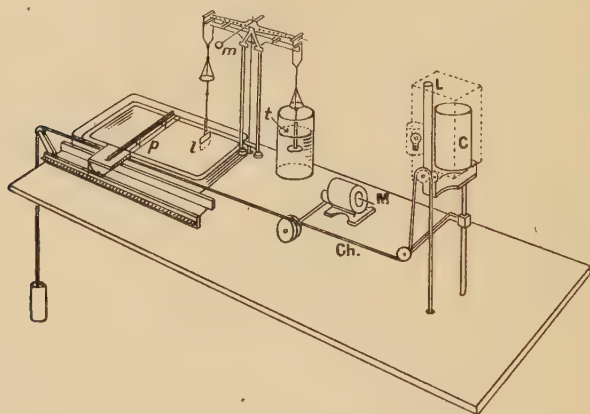


Fig. 5.

(d'abord utilisé) par du platine, les variations qui s'observaient, pendant les courts intervalles où l'on est obligé d'éloigner le disque pour essuyer la surface de l'eau, sont devenues imperceptibles. Il suffit d'ailleurs, chaque fois qu'on installe l'appareil pour une série de mesures, d'attendre un certain temps pour que l'équilibre soit atteint ⁽¹⁾.

Enregistrement simultané des deux courbes. — Les déplacements du spot, donnés par le miroir de la balance, se font

⁽¹⁾ Voir les remarques de Guyot à ce sujet. *Ann. de Physique*, 10^e sér. t. 2, p. 541 (1924).

suivant une ligne verticale. L'image de la source lumineuse, réfléchiée par le miroir concave *m* est amenée à se former sur une lentille cylindrique *L* placée verticalement (Pour plus de clarté, sur la figure 5, l'appareil électrique n'est pas en place au-dessus de la cuve).

Quant au rayon lumineux, réfléchi sur le miroir mobile du galvanomètre, il tourne dans un plan horizontal. Pour amener ce second spot à tomber sur la même lentille cylindrique et à se déplacer aussi verticalement, le parcours du rayon lumineux est brisé deux fois à angle droit par un jeu de prismes à réflexion totale, placés de façon que leurs plans d'incidence soient rectangulaires.

Les deux spots, formés par deux petits traits lumineux horizontaux, se déplacent donc le long de la fente d'une même lentille cylindrique qui les focalise en deux points lumineux sur un papier photographique enroulé sur un cylindre enregistreur *C*. Celui-ci peut tourner, entraîné par un système d'engrenage. Son mouvement est solidaire de celui de la bandelette-piston qui comprime la couche à la surface de l'eau. Les longueurs d'un arc de parallèle de la surface cylindrique sont donc proportionnelles aux diminutions de la surface disponible sur l'eau : sur le papier photographique déroulé, elles représentent l'axe des abscisses, alors que les déplacements des spots se font suivant les ordonnées.

L'eau ou la solution sur laquelle on forme la couche à étudier est contenue dans une grande cuve en verre de 5 à 6 cm. de profondeur et d'environ 25 cm. de large sur 45 cm. de long. Le cadre en mica paraffiné de dimensions appropriées est maintenu en place par deux tiges de verre verticales traversant sans frottement deux trous pratiqués dans l'un de ses bords extrêmes. Pour avoir une étanchéité complète, la bandelette de mica qui constitue le piston est maintenue appliquée sur les bords du cadre par deux petites surcharges de plomb placées aux extrémités mêmes. Ainsi que

le montre la figure 5, un chariot relativement lourd, roulant sur trois roues, se déplace sur deux rails fixés parallèlement à la longueur de la cuve. Il porte une barre fixée perpendiculairement à la direction du déplacement et jetée par-dessus la largeur de la cuve. A ce pont roulant sont fixées de fines tiges verticales plongeant dans l'eau et traversant la bandelette de mica. Celle-ci est en effet percée à une certaine distance de ses deux extrémités et laisse passer, avec un certain jeu, les tiges qui l'entraînent dans leur mouvement de translation, tout en lui permettant de flotter librement à la surface. Le chariot est tiré par une chaîne (Ch), qui, après s'être enroulée sur le tambour du moteur M, va plus loin entraîner, par un système de roues dentées, le cylindre enregistreur. Deux contrepoids placés aux extrémités maintiennent la chaîne bien tendue.

La commande du moteur électrique se fait à distance afin d'éviter toute vibration de la table qui porte les appareils. On opère à différentes allures et l'on s'assure que les changements de vitesse n'influent pas sur la forme des courbes obtenues. Cette vitesse n'a jamais dépassé 0,5 cm.-sec. ; soit environ 1 minute pour la course totale. Pour beaucoup de cas, elle se faisait en deux ou trois minutes, ce qui est bien en deçà de la limite à partir de laquelle l'inertie de la couche superficielle commence à jouer.

La largeur du corps de pompe est mesurée ; par ailleurs, on a déterminé, une fois pour toutes, à quelle variation de la surface intérieure du cadre correspond la longueur d'un arc de parallèle sur le cylindre enregistreur. La fin de la course ne correspond pas à une surface nulle : on arrête le piston à une distance à partir du fond toujours la même et bien déterminée. D'une façon générale, les couches sont comprimées jusqu'à occuper le quart de leur surface initiale.

Au début et à la fin de la course, le piston étant arrêté, on trace les axes des ordonnées en promenant l'un des spots

le long de la fente de la lentille cylindrique. De même, avant de déposer la substance à étudier et après avoir essuyé la surface, on fait avancer de quelques centimètres et revenir le piston, marquant ainsi par deux traits horizontaux les zéros des deux phénomènes (à droite et en bas de tous les clichés). Une fois les courbes tracées, on bloque la balance, de façon à fixer son spot vers le milieu du cliché, et en ramenant le piston à sa position initiale on trace, toujours photographiquement, une droite continue ou pointillée le long d'un des parallèles du cylindre. Une fois le cliché développé, on aura facilement les axes des abscisses en prolongeant, parallèlement à cette droite, les deux traits des zéros. De plus, pour l'étalonnage des mesures électriques, deux traits sont tracés à gauche du cliché par le spot du galvanomètre, la grille de contrôle de la lampe-électromètre étant connectée avec le potentiomètre. L'un de ces traits marque un zéro arbitraire, l'autre une différence de potentiel connue par rapport à ce zéro. Le pont du potentiomètre, constitué par deux boîtes de résistances, est fermé sur un accumulateur que l'on étalonne de temps à autre en l'opposant à une pile étalon de Weston.

Essuyage de la surface de l'eau. — Au début de chaque expérience, la surface à l'intérieur du cadre est nettoyée avec grand soin. Le gros des impuretés est enlevé avec une feuille de papier fin, en l'appliquant sur la surface et la retirant tangentiellement. On achève par le procédé utilisé par J. Guastalla ⁽¹⁾. On saupoudre de talc, et pendant que l'on dirige un jet d'air de manière à balayer la surface et refouler les impuretés, rendues visibles, dans un angle du cadre, on les aspire, au ras de l'eau, à l'aide d'un tube de verre effilé en communication avec la trompe à vide.

(¹) Voir *C. R.*, **189**, p. 241 (1929).

Origine des corps étudiés. — L'acide oléique, l'acide palmitique et la trioléine sont des produits Kahlbaum purifiés. L'acide stéarique était particulièrement pur (P. F. 69°). Toutes les autres substances, d'une grande pureté, ont été gracieusement mises à ma disposition par : M. Émile André, pharmacien en chef à la Salpêtrière ; M. V. Hasenfratz, sous-directeur de laboratoire au Muséum ; M. Barbot, assistant à la Faculté des Sciences et M. F. Lachampt, directeur technique des Établissements Verley. Je les en remercie vivement. M. E. André, en particulier, a bien voulu m'initier, dans son laboratoire, aux principales méthodes de purification des corps gras. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance.

CHAPITRE III

Changements d'état dans les couches superficielles.

H. Devaux avait attiré l'attention sur le fait que, même pour l'épaisseur d'une seule molécule, les solides et les liquides semblaient conserver leurs propriétés mécaniques. Il avait pensé que l'on devait retrouver, suivant la température les trois états, solide, liquide et gazeux, avec une même substance étalée en couche monomoléculaire.

A son aspect, on peut différencier une couche fluide d'une couche solide. Il suffit d'utiliser la poudre de talc. Nous dirons que la couche superficielle est *fluide* si les grains de talc tourbillonnent sous un jet d'air, sans se rassembler, *solide*, s'ils participent à des mouvements d'ensemble, en bloc, leurs distances restant constantes. D'ailleurs, dans ce dernier cas, la surface régulièrement saupoudrée, se brise, sous un jet d'air vertical, en plages entières dont le talc souligne les arêtes vives. Plusieurs expériences permettent de mettre en évidence la rigidité de la surface. Je cite simplement le fait que, dans certains cas, lorsqu'on comprime une couche solide, la lamelle de verre qui sert à mesurer les pressions superficielles et qui normalement plonge verticalement dans l'eau, se trouve déportée malgré son poids et, tant que l'on ne détend pas la surface, demeure dans cette position oblique.

Les isothermes de compression prennent aussi des aspects différents suivant que la couche est solide ou liquide. Nous

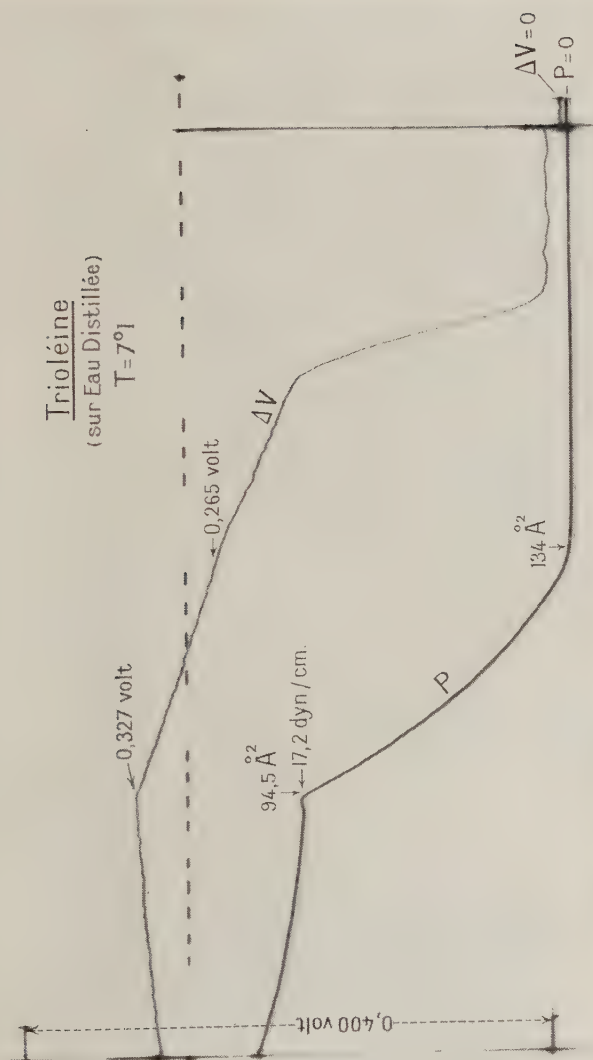
avons vu avec la planche I un exemple d'isotherme de sublimation. La planche II est relative à une couche liquide de trioléine. Ici, l'isotherme ne présente pas de partie rectiligne, ni d'angle dans la partie montante. Le palier supérieur est dû à la saturation — apparition des gouttelettes de l'huile en excès. La couche ne se brise pas lorsqu'on la comprime, aussi, en élargissant de nouveau la surface, peut-on parcourir à peu près la même courbe en sens inverse : les gouttes s'étalent à nouveau.

Les couches gazeuses. — Nous avons vu que, dans les couches d'adsorption à la surface des solutions, apparaissait un état gazeux ; en ce sens que leurs isothermes pression-surface tendait vers l'hyperbole des gaz parfaits, $PS = RT$ (voir p. 22). Langmuir avait prévu, qu'en poussant assez loin l'extension des couches, on finirait par voir apparaître cette loi, même dans le cas des substances *insolubles* étalées.

La figure 6 reproduit l'ensemble des isothermes que Adam et Jessop ont obtenues avec les différents acides saturés à chaîne longue de 12 à 18 atomes de carbone. Avec l'acide pentadécylique, par exemple, on voit que le palier (pression de vapeur saturante de 0,11 dynes-cm.) se prolonge jusque vers 2 400 Å² et qu'ensuite la pression se remet à décroître, la courbe tendant asymptotiquement vers l'hyperbole des gaz parfaits, ainsi que l'avait prévu Langmuir ⁽¹⁾. En rendant l'appareil de Marcelin complètement étanche, J. Guastalla ⁽²⁾ a obtenu, avec l'acide oléique, des résultats analogues à ceux de Adam et Jessop. La pression reste à peu près constante et égale à 0,06 dynes-cm. tout le long du palier. A partir de 5 000 Å², elle décroît de nouveau, la

⁽¹⁾ On trouvera des détails très intéressants dans le mémoire d'Adam et Jessop. *Proc. Roy. Soc.*, **110**, p. 423 (1926). Des résultats analogues ont été trouvés avec les esthers, nitriles et alcools.

⁽²⁾ *C. R.*, **189**, p. 241 (1929).



courbe se rapprochant de plus en plus de l'hyperbole $PS=RT$. Grâce à un procédé de nettoyage des surfaces, qui élimine complètement les impuretés superficielles, J. Guastalla a pu pousser l'extension jusqu'à $30\,000\text{ Å}^2$ par molécule. Autrement dit, à des distances intermoléculaires moyennes de l'ordre de 170 Å . Ce qui, en volume, corres-

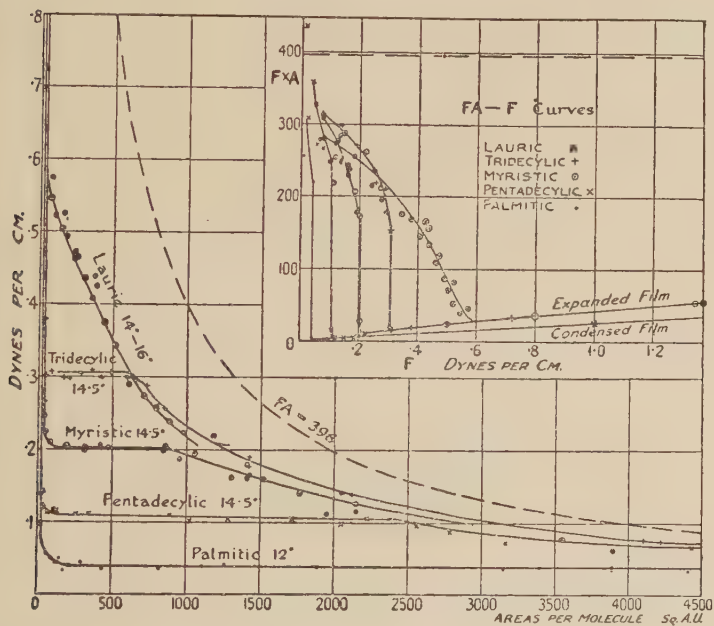


Fig. 6.

pondrait à la dilution d'un gaz qui, à la température ordinaire, serait détendu jusqu'à une pression de 5 mm. de mercure.

On remarquera sur les courbes d'Adam et Jessop que, même aux grandes extensions, l'écart entre la courbe et l'hyperbole reste encore notable. D'une façon tout à fait analogue à ce qui se passe avec les isothermes d'Andrews tracées pour des températures de plus en plus élevées, les

paliers correspondant aux différents acides se raccourcissent et s'élèvent à mesure que le nombre d'atomes de carbone de la chaîne diminue. La pression de saturation de ces paliers est d'autant plus élevée que la substance a un point de fusion ou d'ébullition moins élevé.

J'ai constaté que le λ -céto-stéarate de méthyle présente un palier relativement très élevé et que la couche devient gazeuse dès $120 \text{ \AA}^2$. Cette particularité, que nous retrouverons d'ailleurs avec d'autres corps et dans d'autres con-

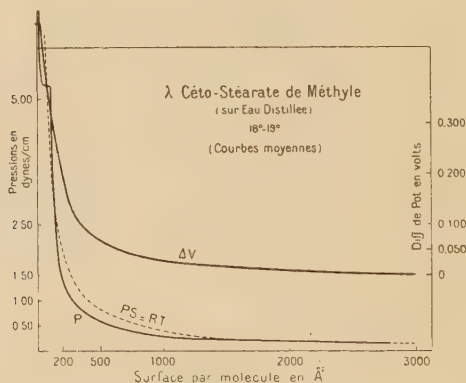


Fig. 7.

ditions, m'a permis d'enregistrer facilement l'isotherme jusqu'à une surface de $2\,780 \text{ \AA}^2$. Les segments de courbe, enregistrés sur différents clichés, ont été assemblés sur la figure 7. On voit que l'isotherme ne tarde pas à se confondre presque entièrement avec l'hyperbole dès $1\,000 \text{ \AA}^2$.

D'autres couches (acide laurique sur la figure 6), comme s'il s'agissait de gaz au-dessus de leur température critique, ne présentent pas de palier du tout.

État des molécules dans les couches gazeuses. — Langmuir suppose que dans les films à l'état gazeux, les molécules

sont couchées de toute leur longueur sur la surface de l'eau. En voici les raisons : Nous avons établi que l'adsorption des acides gras solubles donne des couches gazeuses. Or, en calculant le travail d'adsorption pour les différents termes de la série, on trouve que ce travail croît proportionnellement à la longueur de la chaîne de la molécule. Les groupements de la chaîne devant donc intervenir pour une part dans le travail d'adsorption, il semble qu'ils sont tous en contact avec la surface de l'eau. D'ailleurs, la chaîne carbonée, formée par les groupements CH_2 qui suivent le groupe COOH , est tout à fait comparable à celle d'une paraffine. Or le travail d'adhésion des paraffines à l'eau est de même ordre de grandeur que le travail de cohésion des chaînes entre elles (voir p. 4). Les chaînes des molécules, suffisamment écartées, pourraient être plus facilement attirées par l'eau qu'entre elles et par suite se coucher sur la surface.

Si cette hypothèse est vraie, la présence de plusieurs points de grande affinité pour l'eau le long de la chaîne de certains corps, devrait la maintenir plus longtemps couchée et donner plus facilement des couches gazeuses. Tel est bien le cas pour le λ -céto-stéarate de méthyle, qui en plus du groupement extrême COOH , possède un groupement cétonique CO à la hauteur du 11^{e} atome de carbone. Le λ -oxy-stéarate d'éthyle, possède au même endroit un groupement OH également actif. Aussi son isotherme est tout à fait comparable à celui du céto-stéarate.

On peut d'ailleurs opérer d'une façon détournée en dissolvant dans l'eau, qui supporte la couche, des substances présentant de l'affinité pour différents points de la molécule. En étalant de l'acide oléique sur une solution acide de permanganate de potassium, susceptible d'agir sur la double liaison située au milieu de la chaîne, Adam et Jessop ⁽¹⁾ ont obtenu des couches qui restent gazeuses même aux fortes

(1) *Proc. Roy. Soc.*, **112**, p. 362 (1926).

concentrations. J'ai étendu cette méthode, en utilisant une série de corps à double ou triple liaison et en variant le réactif dissous dans l'eau. Nous reviendrons plus en détail sur cette question au Chapitre IV. Disons tout de suite que cette hypothèse des molécules couchées, comme celle de l'orientation — toutes deux introduites par Langmuir — se justifient par tout un ensemble de faits qu'elles permettent d'interpréter ou même de prévoir.

État de la couche le long du palier. — Lorsqu'il existe un palier, le moment où la pression se remet à croître correspondrait à celui où toutes les chaînes carbonées des molécules, ayant quitté la surface et étant redressées, commencent à se resserrer dans cette nouvelle position. La transformation se ferait tout le long du palier qui nous laissait prévoir l'existence de deux phases en présence, dont l'une s'enrichit aux dépens de l'autre.

Mais examinons la courbe qu'ont tracée les variations de la différence de potentiel. Elle ne peut traduire que la somme des effets produits par chacune des phases en présence. Si les deux phases étaient finement mélangées, reproduisant l'analogie d'un brouillard, la partie de la courbe de l'effet électrique, raccordant le commencement de la condensation à sa fin, devrait avoir une forme hyperbolique. Cela s'est réalisé à peu près dans le cas de la figure 8. Sur les autres diagrammes, nous trouvons, dans la région de la condensation, toutes sortes de formes de courbe provenant des fluctuations qui se produisent sous le disque électrode lorsque le piston limitant la surface se déplace lentement. D'ailleurs en soufflant légèrement sur la cuve, on voit immédiatement le spot changer de position par suite des perturbations que l'on produit dans la répartition des phases sous l'électrode. Si l'on songe que le diamètre de ce disque est de 4 cm., on peut se faire une idée de l'hétérogénéité de la pellicule dans cet état. La phase condensée doit vraisemblablement consti-

tuer de véritables flaques pouvant avoir des dimensions de plusieurs centimètres. Vers la fin de la condensation, ces plaques prennent des proportions telles que lorsque, par hasard, l'une d'elles se trouve bloquée et couvre toute la surface au-dessous de l'électrode, la différence de potentiel reste constante, jusqu'à ce que toute la phase vapeur ait disparu. C'est ce qui s'est passé dans le cas de la figure 20. Mais, aussitôt que commence la compression de la phase condensée homogène, la courbe recommence à monter jusqu'au point de saturation ⁽¹⁾.

On remarquera que dans la partie gazeuse (λ -céto-stéarate de méthyle, fig. 7) les variations électriques se font bien régulièrement, ce qui, sans être une preuve suffisante (deux phases finement mélangées pouvant donner des variations régulières), tend à confirmer l'existence d'une phase unique.

En somme, quelle que soit la position des molécules, couchées ou debout, nous sommes amenés à admettre que, le long du palier, coexistent deux phases, l'une condensée, l'autre gazeuse.

Correspondance entre les fluides ordinaires et les fluides superficiels. — Puisque nous avons reconnu, dès le début, l'existence de couches solides et de couches liquides, la simple analogie dans la forme des courbes avec les isothermes de compression des gaz ordinaires, nous permet de nommer la phase condensée : « liquide » ou « solide », et de parler, suivant le cas, de « palier de vaporisation » ou de « palier de sublimation ». D'autant plus que pour les couches monomoléculaires solides, ainsi que nous le verrons, on trouve

(¹) Adam et Harding [*Proc. Roy. Soc.*, **138**, p. 411 (1932)] en explorant la surface d'un film se trouvant dans la région de transition au moyen d'une électrode de dimension réduite, avaient signalé que l'on trouve, comme chute de potentiel, des valeurs qui se rangent entre deux limites correspondant à la vapeur saturante et au liquide (ou au solide). Ils en déduisaient que les deux phases sont réparties d'une façon hétérogène.

des surfaces moléculaires correspondant bien aux dimensions de la maille cristalline prise dans la masse de la substance solide et que, pour les couches superficielles liquides, aux très fortes compressions, on se rapproche (comme avec un liquide ordinaire que l'on comprimerait) des densités moléculaires du solide.

On peut pousser plus loin ce parallélisme et en tirer des relations numériques.

Si l'on considère la grande dilution des molécules dans les couches superficielles à l'état gazeux, l'identité dans la constante R de la relation $PS=RT$ avec celle de l'équation $p v=RT$, ne doit pas nous étonner, puisqu'il s'agit en somme des mêmes phénomènes moléculaires, avec cette seule différence que, dans l'un des cas, les molécules se meuvent dans trois dimensions, alors que, dans l'autre, elles n'exercent leur pression que dans le plan.

Prenons d'ailleurs dans les deux cas une variable commune : la distance intermoléculaire moyenne. Si nous faisons parcourir l'isotherme p/v à notre substance à l'état de gaz « à trois dimensions », on peut dire que les distances intermoléculaires vont en diminuant et que, pour une certaine valeur particulière l de la distance moyenne, l'état du fluide présente une première discontinuité : c'est l'état liquide, entièrement atteint au point de vaporisation B (fig. 2). En ce point, à cette distance intermoléculaire correspond un volume moléculaire tout aussi particulier, c'est le volume moléculaire du liquide $v_0 = \frac{M}{Nd}$ ⁽¹⁾. A partir de ce point, la partie montante de la courbe représente l'état d'un liquide comprimé. On peut penser que, sur la courbe P/S de la substance en couche monomoléculaire, aux points singuliers homologues doivent correspondre les mêmes valeurs de la distance intermoléculaire $l = \sqrt[3]{v}$. C'est-à-dire

(1) M = masse moléculaire, N = nombre d'Avogadro, d = densité du liquide.

qu'au point B devrait correspondre une surface moléculaire $\sigma = l_0^2 = v_0^{2/3}$, puissance $2/3$ du volume moléculaire de la substance liquide que l'on a étalée.

Le tableau I donne les valeurs mesurées et calculées de la surface moléculaire au point de vaporisation B. Il s'agit de substances liquides ou qui donnent des couches liquides à la température de l'expérience.

TABLEAU I

	σ calculé $v_0^{2/3}$	σ mesuré
Acide myristique	57 Å ²	57-58 (à 34°)
Acide palmitique	62,5	61 (à 55°)
Trioléine.	138	132-137 (à 20°)
Taririne	130	132-134 (à 20°)
Trimyristine.	121	120-124 (à 43°)
Trilaurine	111	110-115 (à 22°)
Tribenzoïne ($d = 1,16$ à 80°)	69	73 (à 3° r)
Dilaurate de glycol ($d = 0,87$)	86	83 (Adam)
Acide oléique { I	64	53
II		61 62

Tout ceci revient à dire que la distance intermoléculaire moyenne l_0 , correspondant à l'état liquide, joue un rôle particulier dans l'existence des fluides, que ceux-ci se trouvent dans les conditions ordinaires ou en couches monomoléculaires.

Bien entendu, cette égalité numérique pour la surface moléculaire au point de vaporisation ne se vérifiera que dans le cas des couches *liquides* et pourra, par suite, servir en général de critère pour déterminer l'état d'une couche. Une surface plus petite indiquera un état plus condensé (solide ou mésomorphe). Par contre, une surface plus grande nous révélera, ainsi que nous le verrons, des perturbations dans l'orientation de la molécule, dues à l'action du support sur des groupes fonctionnels ou des doubles liaisons pouvant

exister le long de la chaîne. Ce sera souvent un point de repère pour l'interprétation des courbes.

Les couches solides. — Une parcelle d'acide stéarique — corps solide dont le point de fusion est 68° — déposée sur l'eau à la température ordinaire, ne s'y étale pas comme le faisait la gouttelette d'huile : sa pression de vapeur saturante (en couche monomoléculaire) est très faible et, aussitôt qu'elle est atteinte, la « sublimation » s'arrête. Mais on peut, quand même, en former des couches monomoléculaires en déposant la substance sous forme de solution dans le benzène. Les mesures (épaisseur, surface moléculaire) que l'on effectue sur des couches d'acide stéarique, abandonnée par le benzène qui s'évapore, montrent qu'elles sont bien monomoléculaires. Bien plus, quel que soit le solvant ou la concentration (pourvu qu'elle ne soit pas trop forte ce qui pourrait donner un mauvais étalement), les résultats sont identiques.

Ainsi que nous l'avons vu, les courbes d'Adam et Jessop (fig. 6), sont pour la plupart relatives à des pellicules solides. Pour les couches liquides, la fin du palier (point B de la fig. 2) correspond à un état d'encombrement des molécules en accord numérique avec le volume moléculaire pris dans la masse du liquide isotrope. Pour les couches solides la fin du palier correspond également à la condensation complète de la phase vapeur. Mais la phase condensée est un solide. Il existera cette fois un accord numérique avec les dimensions moléculaires dans le solide cristallisé.

On sait que lorsqu'on étudie successivement les différents acides de la série grasse aux rayons X, un certain nombre de paramètres dans les spectres obtenus ne varient presque pas, alors que la grande période de stratification varie d'un acide à l'autre et croît très régulièrement avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule (de Broglie et Friedel, Müller, Trillat...).

On admet que cette période représente la hauteur de deux molécules placées bout à bout par leurs groupements CH^3 . Les plans réfléchissant les rayons X contiendraient les groupements COOH de la double tranche de molécules parallèles. On admet en effet que les molécules sont parallèles dans la maille cristalline. On pourrait par suite calculer la « base » de chaque molécule ou, plus exactement, la surface disponible par molécule dans chaque plan réflecteur : quotient du volume moléculaire par la « hauteur » de la molécule (demi-période).

Or, une étude plus attentive montrée que suivant les conditions de formation et de solidification du corps gras soumis à l'analyse aux rayons X, un même acide présente, pour la période de stratification, deux, trois ou quatre valeurs différentes. Autrement dit, il existe plusieurs formes cristallines : A, B, C, D ⁽¹⁾. Pour chacune d'elles on peut donc calculer la surface de « base » de la molécule. On constate que, quelle que soit la longueur de la chaîne, on trouve pour six acides différents, de C_{10} à C_{20} normal, des surfaces comprises, pour la forme A, entre 19,7 et 20,5 $\text{\AA}^2$, pour la forme B, entre 20,8 et 21,4, pour la forme C, entre 23,0 et 24,0. Dans le cristal élémentaire, les angles d'inclinaison du parallélépipède sont, pour les formes C, B et A respectivement, 50° , 60° et 68° .

Tout se passe donc comme si les trois valeurs calculées, d'environ 20, 21 ou 23,5 $\text{\AA}^2$, correspondaient à la base d'un même parallélépipède de plus en plus incliné, mais ayant une section droite constante. On trouve environ 18,5 $\text{\AA}^2$ pour cette section droite ou autrement dit, pour ce que serait la surface de base si la molécule était complètement redressée.

⁽¹⁾ PIPER, MALKIN et AUSTIN, *J. Chem. Soc.*, p. 2310 (1926); J. THIBAUD, *C. R.*, **184**, pp. 24 et 96 (1927); *Nature*, **119**, p. 852 (1927); G. M. DE BOER, *Nature*, **119**, p. 50 (1927); FRANCIS, PIPER et MALKIN, *Proc. Roy. Soc.*, **128**, p. 214 (1930); F. DUPRÉ LA TOUR, *Ann. de Phys.*, X^e sér., t. **18**, p. 199 (1932).

* Nous avons vu, en parlant de l'orientation moléculaire (p. 16), que, par l'étude des couches superficielles, Langmuir était parvenu à des conclusions analogues, avant même que les analyses aux rayons X aient été faites. Les surfaces approximatives trouvées par Langmuir, pour des couches solides d'acides ou d'alcools, se groupaient autour de $22 \text{ \AA}^2$ par* molécule.

Adam ⁽¹⁾ a montré que, suivant que le support de la couche est de l'eau distillée ou légèrement acide, la partie rectiligne de l'isotherme, extrapolée jusqu'aux pressions nulles, coupe l'axe des surfaces moléculaires à 20-21 ou 23-24 $\text{\AA}^2$. En opérant par une méthode appropriée et en étalant les couches sur de l'eau allant graduellement de la région basique à la région acide, j'ai trouvé ⁽²⁾ trois groupes de valeurs, le passage de l'un à l'autre étant discontinu :

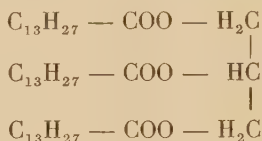
Région très légèrement acide (inférieure à N/1 000).....	$s = 19,8 \text{ à } 20,5 \text{ \AA}^2$
Région basique (inférieure à NaOH N/1 000)	$s = 20,9 \text{ à } 21,4$
Région acide (HCl N/1 000 à N/100).	$s = 23,5 \text{ à } 24$

D'après Adam, les molécules étant orientées perpendiculairement à la surface, le groupement acide fixé à l'eau, il y aurait deux modes de tassement. Dans l'un, les groupements COOH (les « têtes ») seraient dans le même plan ($24 \text{ \AA}^2$), dans l'autre, certaines molécules plongeant davantage, les têtes des voisines seraient encastrées entre les chaînes adjacentes, d'où un « empilement » plus serré ($20 \text{ \AA}^2$). Quelle que soit l'explication, les différents modes de tassement doivent correspondre aux différents modes de cristallisation observés aux rayons X. On peut donc affirmer que les molécules, bien que plus redressées lorsqu'elles occupent 20 au

⁽¹⁾ *Proc. Roy. Soc.* **99**, p. 336 (1921).

⁽²⁾ *G. R.*, **199**, p. 347 (1934).

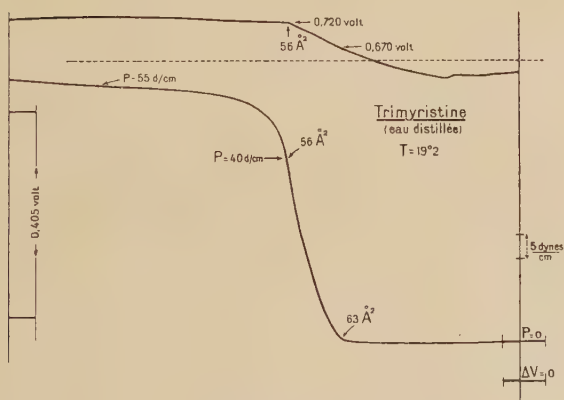
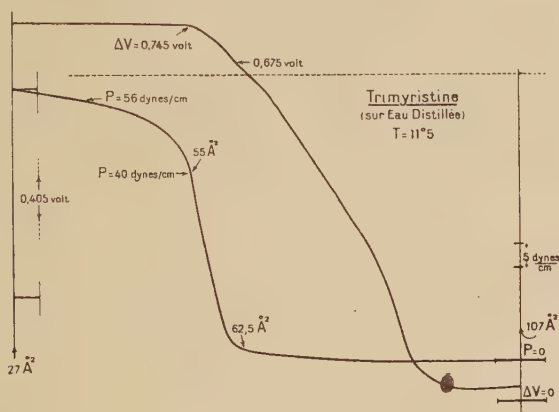
s'effritant progressivement. Si la surface a été notablement réduite, on voit apparaître sur l'eau des stries d'épaisseur appréciable, presque visible. C'est la substance étalée qui s'est rassemblée en se frisant devant la poussée. Tel est le cas pour la trimyristine ou trimyristate de glycérine.



Triglycérides en couches solides. — La trimyristine, à la température ordinaire, donne des couches solides. Les figures 9, *a* et *b*, reproduisent les diagrammes obtenus avec de telles couches. Le point de sublimation correspond à environ $63 \text{ \AA}^2$, soit $21 \text{ \AA}^2$ par chaîne carbonée. Les chaînes sont donc toujours dressées sur la surface et leur encombrement dans la couche solide est comparable à celui d'une molécule d'acide à l'état solide.

Sur la courbe des pressions superficielles, le point de saturation n'est pas marqué : aucune rupture brusque n'apparaît lorsqu'on réduit la surface, simplement une diminution progressive de la pente à mesure que les molécules quittent la surface et qu'apparaît la phase à trois dimensions. Mais c'est la courbe des différences de potentiel qui donne un point de discontinuité très net. En effet, la concentration superficielle ne pouvant plus croître, l'accroissement de dV cesse, alors que l'apparition des quelques stries polymoléculaires en épaisseur ne peut produire d'effet sensible. Ce point, qui correspond bien sur la courbe des pressions superficielles à la fin de la partie rectiligne montante, nous donne, pour surface moléculaire limite, $56 \text{ \AA}^2$, soit $18,7 \text{ \AA}^2$ par chaîne. Si l'on rapproche cette valeur de celle que donne le point de rupture de l'acide stéarique ($18,5 \text{ \AA}^2$), on peut dire qu'en ce point les trois chaînes du triglycéride sont

complètement resserrées les unes contre les autres et que, dans cette espèce de botte, la surface revenant à chaque



chaîne correspond à sa « section droite » ; autrement dit, les chaînes sont verticales.

Trillat et Nowarowski ⁽¹⁾ ont étudié les triglycérides par

⁽¹⁾ *Ann. de Phys.*, Xe sér., t. 15, p. 463 (1931).

diffraction des rayons X. Les longueurs trouvées pour la grande équidistance (double hauteur des molécules) sont groupées dans le tableau suivant :

Tristéarine	C_{18} ($M=890$)		$d=44,1 \text{ \AA}$
Tripalmitine	C_{16} ($M=806$)		$d=40,0 \text{ \AA}$
Trimyristine	C_{14} ($M=722$)		$d=36,5 \text{ \AA}$
Trilaurine	C_{12} ($M=638$)		$d=31,0 \text{ \AA}$ (32,1 d'après Shearer).

Comme on le voit, les « hauteurs » des molécules croissent régulièrement avec la longueur de la chaîne.

J'ai mesuré la densité de la trimyristine solide ⁽¹⁾. Elle est comprise entre 1,025 et 1,030 (densité voisine de celle des acides gras solides). En adoptant 1,03, on trouve pour volume moléculaire de la trimyristine : $\frac{722 \cdot 10^{24}}{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 1,03} = 1160 \text{ \AA}^3$. La

hauteur de la molécule étant dans ce cas de $\frac{36,5}{2} \text{ \AA}$, nous en déduisons pour la surface occupée par molécule dans le plan réflecteur $\frac{1160}{18,25} = 63,5 \text{ \AA}^2$. Valeur qui s'accorde avec celle trouvée dans les couches monomoléculaires.

En conservant toujours la même densité de 1,03, on trouve, pour la tristéarine et la tripalmitine, $64,5 \text{ \AA}^2$. Pour la trilaurine, la grande équidistance trouvée par Shearer semble mieux se justifier, à tous les points de vue ; elle donne $64 \text{ \AA}^2$, alors que l'autre donnerait 66. D'ailleurs, ce que nous allons dire par la suite sur le relâchement de la maille cristalline lorsqu'on élève la température pourrait expliquer la valeur plus petite trouvée par Trillat et Nowarowski.

(1) J'ai eu recours pour cela à une méthode utilisée par les minéralogistes et qui consiste à observer si le solide flotte ou tombe lorsqu'on le plonge dans des mélanges liquides de densités différentes. Un mélange de benzène et de sulfure de carbone convenait d'autant mieux que, dissolvant la trimyristine, il le mouille complètement et que des bulles d'air ne risquent pas d'y rester fixées.

Fusion des couches solides. — Que ce soit à l'état solide ou à l'état liquide, une couche superficielle représente donc une tranche monomoléculaire en épaisseur enlevée dans la masse de la substance solide ou liquide et en gardant la constitution moléculaire jusque dans ses modifications polymorphiques. Mais que se passera-t-il si, partant d'une couche solide, nous élevons progressivement la température du système ? Il semble, d'après ce que nous venons de dire, que la constitution dans la couche reflètera exactement ce qui se passe dans le cristal : en l'occurrence, la surface moléculaire s'accroîtra de très peu, puisque la dilatation en volume dans le cristal est très minime. Peut-être enregistrons-nous le passage par les différentes formes polymorphiques (si toutefois celles-ci ne dépendent que de la température), mais la modification la plus importante ne se produira que lorsque nous aurons atteint la température de fusion de la substance. S'il s'agit d'un triglycéride, par exemple, le corps se liquéfiant, nous devons enregistrer au point de vaporisation, au lieu de $63 \text{ \AA}^2$, une surface moléculaire de plus d'une centaine d' $\text{\AA}^2$ (aire correspondant à la distance moyenne dans le liquide). En réalité, les faits sont beaucoup plus intéressants. La maille à deux dimensions se relâche et se défait bien avant d'atteindre la température de fusion ordinaire.

H. Labrouste a été le premier à signaler les transformations moléculaires dans les couches superficielles ⁽¹⁾. Utilisant une technique originale par sa grande simplicité, il déterminait à différentes températures les surfaces dites « d'extension maximum » relatives à des couches de différentes substances.

Nous avons vu que cette surface particulière correspondait, à peu près, à celle qui correspond à l'abscisse du point B de la figure 3 (début du palier). Plus précisément, elle

(1) *Ann. de Phys.*, IX^e sér., t. 14, p. 164 (1930).

correspondait à l'abscisse du point où une horizontale, tracée un peu plus haut que le palier, coupe la partie montante de la courbe. C'est-à-dire une surface légèrement inférieure à celle du point B. En effet, le jet d'air (vertical dans les expériences de Labrouste) que l'on opposait à l'extension de la couche, bien que très faible, exerce néanmoins, à la surface de l'eau, une pression de quelques dynes-cm., alors que la pression saturante du palier est de l'ordre du dixième de dyne-cm.

Labrouste constatait que la « surface d'extension maximum » ne varie pratiquement pas tant que l'on se maintient au-dessous d'une température, définie pour chaque espèce de corps gras. Mais à partir de cette température, elle se met à croître rapidement, atteignant une valeur environ 1,6 fois plus grande lorsqu'on est monté de 10 à 15°. Puis, à partir de cette nouvelle température, l'aire ne varie presque plus. A l'aspect, la couche, d'abord solide, devient de plus en plus fluide. Ce phénomène est général, en ce sens que les acides et les alcools aussi bien que les triglycérides, chacun dans un intervalle de température propre, présentent le phénomène de l'extension.

Trimyristine. — Prenons pour exemple le cas particulier de la trimyristine. D'après Labrouste, les variations de la surface d'extension maximum sont représentées par une courbe à peu près semblable à celle de la figure 12. En abscisse sont portées les températures, en ordonnée les valeurs correspondantes de la surface d'extension maximum, exprimées en unité arbitraire, se rapportant toujours à la même quantité de substance étalée. Si l'on donne la valeur 10 à l'aire de la plus grande surface occupée, la valeur aux basses températures est de l'ordre de 6,3. La transformation se produit entre 18-19° et 30-32°. Il semble qu'au-dessus de 32° on n'observe aucune variation.

Avec les réserves faites plus haut sur la signification de la « surface d'extension maximum », ceci revient à dire que la

partie de la courbe au-dessus du point B se déplace vers la droite (fig. 2) jusqu'à atteindre une certaine position limite. L'étude des variations du point de sublimation (B) aurait

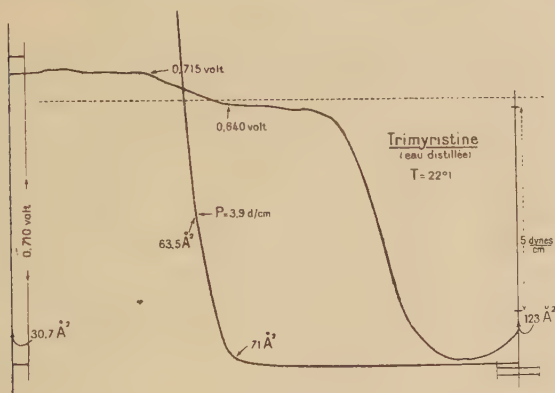


Fig. 9 c.

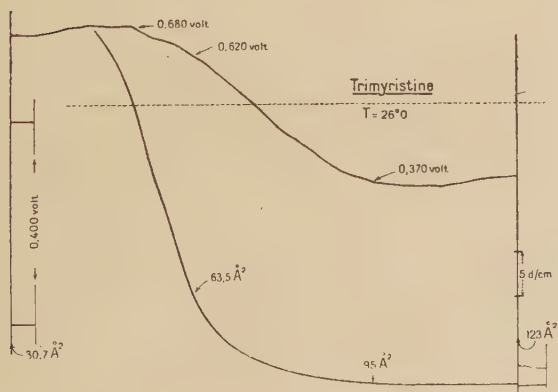


Fig. 9 d.

certainement plus de signification. Par analogie, cela reviendrait à mesurer les variations avec la température du volume d'un solide ou d'un liquide en présence de sa vapeur saturante plutôt qu'à une pression nettement supérieure et arbi-

traire. Examinons donc les isothermes entières obtenues à différentes températures.

Tant que nous nous maintenons à une température infé-

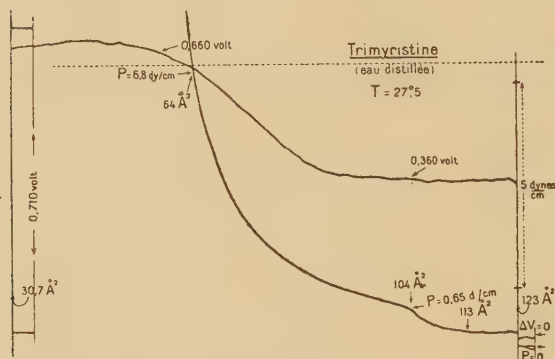


Fig. 9 e.

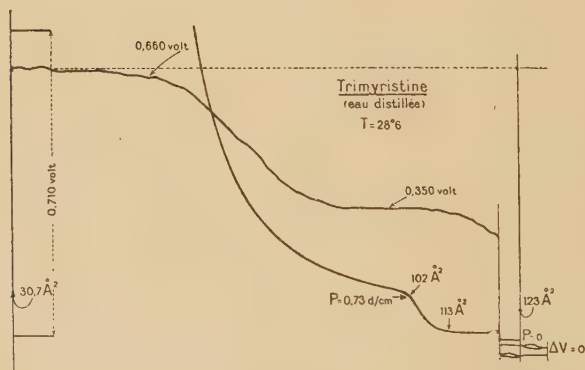


Fig. 9 f.

rieure à 20° , les isothermes sont identiques et le point de sublimation marque environ 63 Å^2 (fig. 9, a et b). Aussitôt que nous opérons à température plus élevée, nous entrons dans la zone de transformation de Labrouste. Le point B se déplace de plus en plus vers la droite (fig. 9, c et d) et

à 27° l'extension devrait être à peu près terminée. Mais voici que brusquement vers $27^{\circ}5$ (fig. 9, e) apparaît un nouveau point de discontinuité sur la courbe et que va se

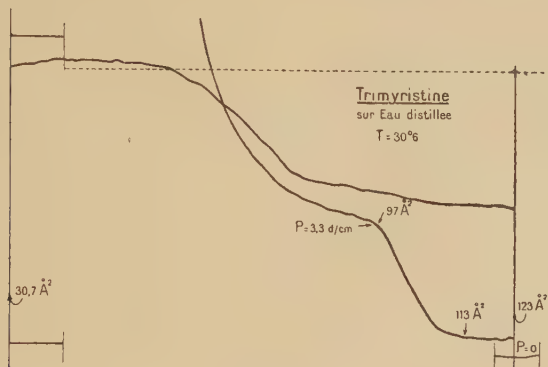


Fig. 9 g.

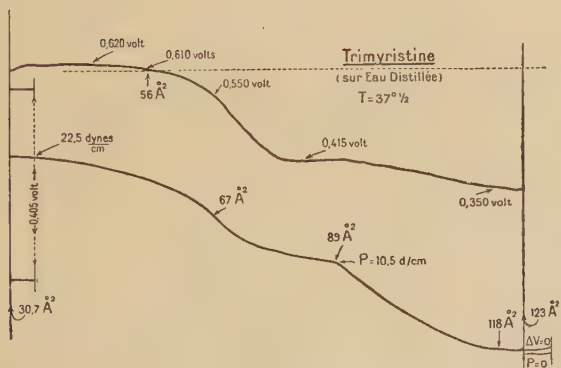


Fig. 9 h.

dessiner un nouveau palier. La fin de la transformation de Labrouste indique l'apparition de la phase liquide qui va continuer à se dilater jusqu'à atteindre un nouveau point critique. L'expérience étant faite à des températures de plus

en plus élevées, le nouveau palier se déplace vers les hautes pressions pour finir par se confondre avec le palier de saturation, lequel, de 55 dynes-cm. (couche solide), s'est abaissé

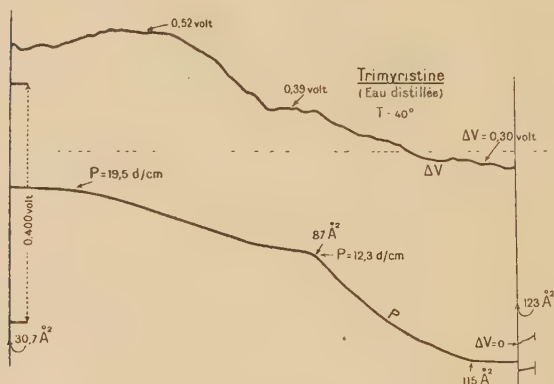


Fig. 9 i.

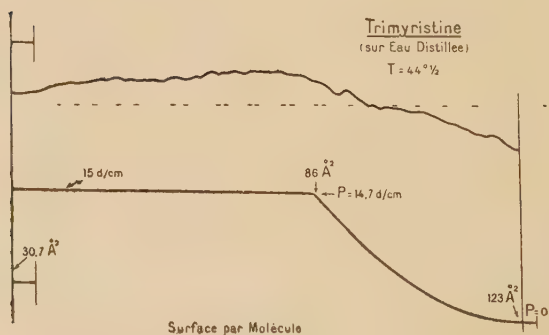


Fig. 9 j.

à 15 dynes-cm. sur le dernier cliché (fig. 9, j). A partir de 43° - 44° l'isotherme, tout à fait semblable à celle d'une couche de trioléine (planche II) ou d'acide oléique, ne changera plus de forme. C'est la véritable fin de la transfor-

mation : toute nouvelle élévation de température ne fait que dilater une couche « franchement liquide ». Dans l'inter-

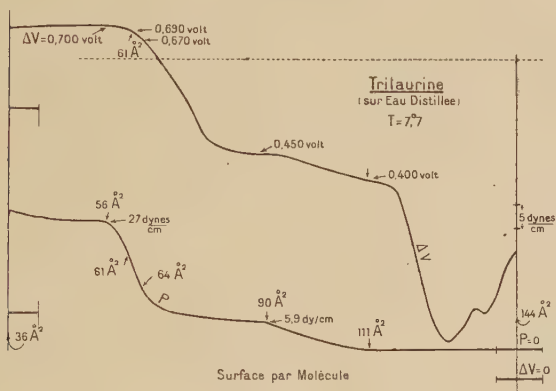


Fig. 10 a.

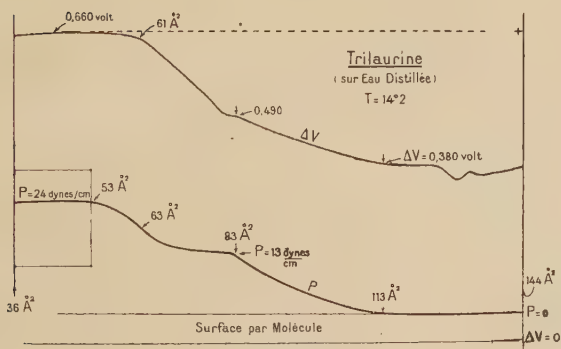


Fig. 10 b.

valle, le point de vaporisation a crû de 113 à 123 $\text{\AA}^2$, surface correspondant à l'état liquide (voir p. 49).

Trilaurine. — L'acide laurique n'a que 12 atomes de carbone, aussi le triglycéride correspondant, la trilaurine, fond et bout plus bas que la trimyristine. Ceci se traduit, dans

les couches monomoléculaires, par un déplacement de l'intervalle de transformation vers les températures plus basses. A quelques degrés au-dessus de zéro le palier intermédiaire

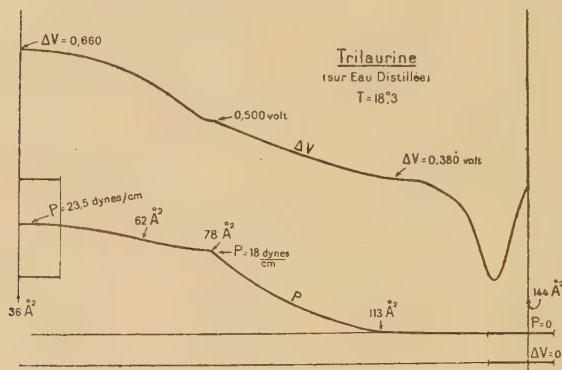


Fig. 10 c.

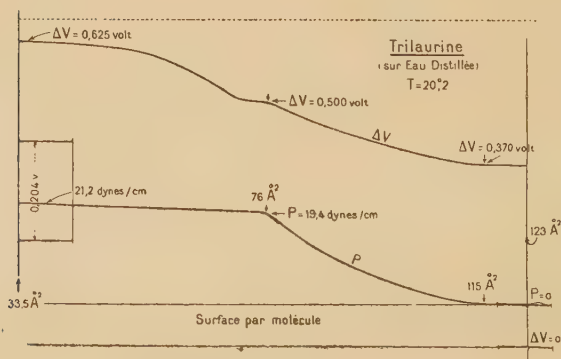


Fig. 10 d.

existe déjà. La suite de l'évolution se fait de la même façon qu'avec la trimyristine et la couche est liquide vers 21° (fig. 10, a, b, c, d, e, f).

Acide myristique. — L'acide myristique donne des cou-

ches qui, à la température ordinaire, se trouvent en plein intervalle de transformation. On constate d'ailleurs qu'une parcelle d'acide myristique solide, au contact de l'eau, donne spontanément une couche concentrée. Mais on peut

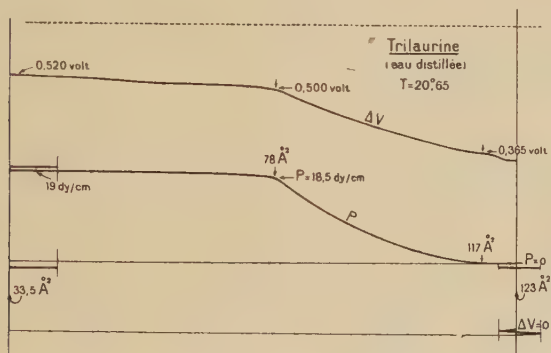


Fig. 10 e.

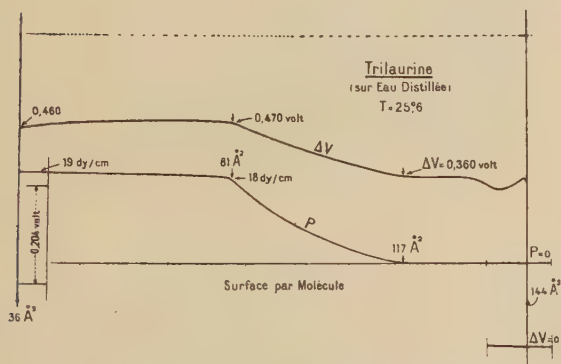


Fig. 10 f.

opérer à plus basse, comme à plus haute température. La figure 11 reproduit l'ensemble des isothermes qu'Adam et Jessop ⁽¹⁾ ont obtenu avec ce corps.

⁽¹⁾ *Proc. Roy. Soc.*, **112**, p. 364 (1926).

Au-dessous de 2° , la courbe se présente identique à celle de l'acide stéarique, il n'y a pas de transformation intermédiaire ; c'est l'isotherme de sublimation d'une couche solide et le point de sublimation se rapproche de $24 \text{ \AA}^2$. Les choses se passent ensuite comme pour la trimyristine. Après la première extension de Labrouste, le palier intermédiaire,

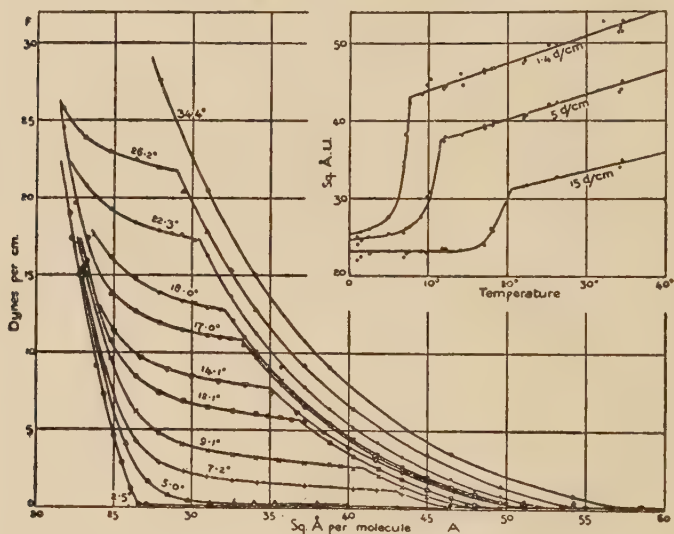
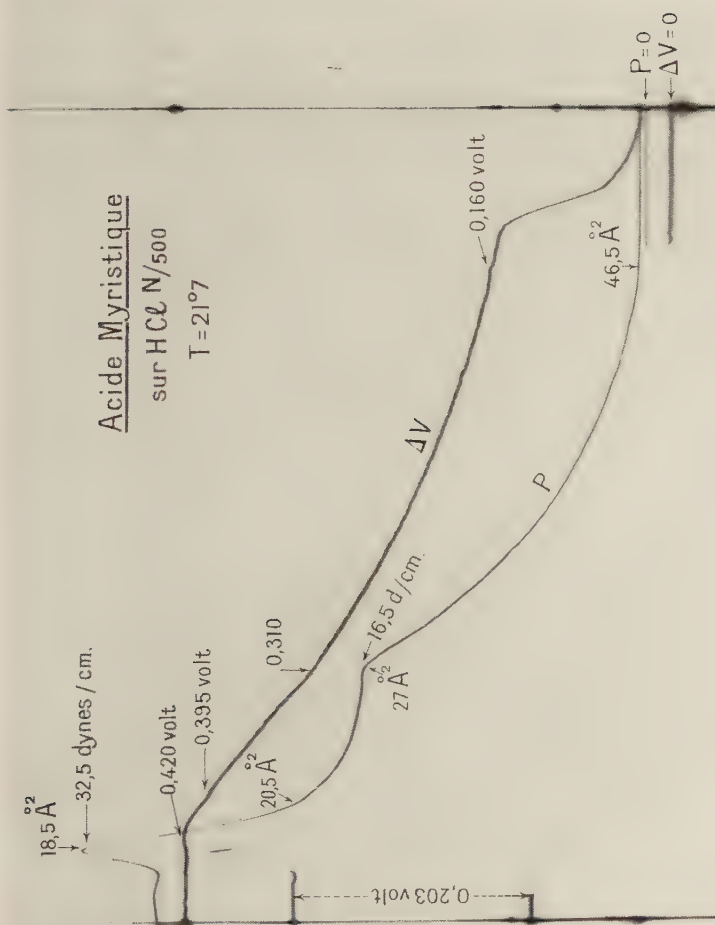


Fig 11.

d'abord très bas, fait son apparition, pour se déplacer vers les hautes pressions en se raccourcissant de plus en plus. Sur l'isotherme de 34° , il a complètement disparu. Le point de vaporisation, d'une quarantaine d' $\text{\AA}^2$ à l'apparition de la phase liquide, passe à $57\text{-}58 \text{ \AA}^2$ (surface moléculaire dans le liquide).

Acide palmitique. — Pour ce terme de la série des acides gras, la couche est encore solide à 18° , la transformation de Labrouste se termine vers 31° et la disparition du palier intermédiaire se produit vers 55° . A ce moment, l'abscisse du point B correspond à $61 \text{ \AA}^2$.



Signification du palier intermédiaire. — Examinons l'isotherme de l'acide myristique obtenue à la température ordinaire avec l'appareil enregistreur (planche III). Alors que le début du palier intermédiaire est marqué de façon bien nette, sa fin se raccorde par un arrondi semblant montrer que la différence de constitution entre les deux phases en présence n'est pas très grande. On enregistre ensuite une brusque montée comparable à celle donnée par la compression d'une couche solide. D'ailleurs, la pointe suivie de la chute ne nous laisse pas de doute à ce sujet : la couche s'est brisée et la surface, examinée, laisse apparaître, à partir de ce moment, des stries parallèles du corps solide. De plus, les surfaces par molécule — 20 à 21 Å² à la fin de l'arrondi et 18,5 à 19 Å² à la pointe — ainsi que les valeurs de la chute de potentiel correspondantes (de l'ordre de 0,400 volt), comparables aux chiffres donnés par l'acide stéarique à la température ordinaire, indiquent aussi qu'il s'agit de la phase solide. Le palier à mi-hauteur est un *palier de solidification* et correspond donc au passage d'une première phase liquide à la phase solide.

Les couches mésomorphes. — A partir d'un premier point T_1^0 la couche solide subit une première extension qui se termine à une température T_2 ⁽¹⁾ à laquelle apparaît la phase liquide. C'est la transformation de Labrouste. Quelle peut être la signification de cette transformation ?

La couche, entre les températures T_1 et T_2 , est fluide par son aspect. Par compression, elle se transforme d'une façon continue en phase solide : il n'y a pas dans cet intervalle de palier de solidification. Par les valeurs de la surface moléculaire, inférieures à celle du point de vaporisation de la phase liquide, nous voyons que cet état, qui ne correspond

(1) Les auteurs anglais appellent cette température T_2 , température de demi-extension (temperature of half expansion).

plus au solide, est néanmoins plus condensé que le liquide. Il existe d'ailleurs une discontinuité au passage de cette phase à la phase liquide. Examinons, en effet, comment se dilate la surface de cette phase sous pression saturante (nous avons vu que les courbes de Labrouste ne satisfont pas tout à fait à cette dernière condition). La figure 12 se rapporte au cas de la trimyristine. En abscisses sont indiquées les températures, en ordonnées les surfaces correspondantes au point de vaporisation. La transformation commence vers 19° . Le coefficient de dilatation va en croissant pour atteindre une valeur très grande lors de la liquéfaction. Le change-

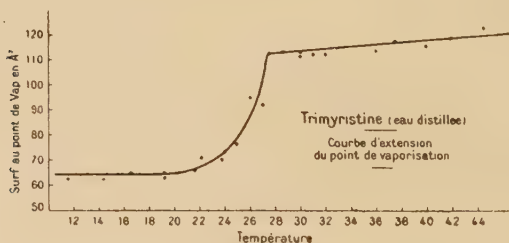


Fig. 12.

ment de phase est un changement de première espèce. On retrouve là l'analogie de la variation en volume que présente la phase nématique du para-azoxyphénétol ou du para-azoxyanysol au moment du passage à la phase isotrope ⁽¹⁾. L'allure des courbes est identique, avec cette seule différence que, dans le cas des variations en volume, la courbe monte beaucoup plus vite que dans le cas des surfaces ; ce qui est compréhensible.

Cette phase fluide monomoléculaire orientée, intermédiaire entre les états cristallin et liquide, apparaissant à une tem-

⁽¹⁾ Voir R. SCHENCK, *Zeit. Phys. Chem.*, **25**, p. 337 (1898) ; E. BAUER et J. BERNAMONT, *Journ. de Phys.*, sér. [7], t. 7, p. 19 (1936).

pérature déterminée, inférieure à la température de fusion, et atteignant l'état liquide à une autre température bien définie, présente les caractères des « cristaux liquides » de Lehmann et ne peut que leur correspondre. Nous l'appellerons *état mésomorphe*, appliquant aux couches monomoléculaires la dénomination créée par G. Friedel pour désigner un état d'anisotropie spéciale de la matière ⁽¹⁾.

Certaines substances à l'état mésomorphe (corps smectiques) peuvent se présenter sous forme de gouttes à gradins (Grandjean) à structure feuilletée. Ces feuillets sont parallèles au plan perpendiculaire à l'axe optique de la substance : plan réticulaire unique dans l'état smectique et qui est le seul à subsister de tout le faisceau de plans régis par la loi d'Haüy dans le solide cristallisé. G. Friedel a signalé le rapprochement qui s'impose entre les gouttes à gradins et les pellicules de savon étudiées par Jean Perrin. L'analyse faite aux rayons X a confirmé cette façon de voir.

De même qu'une pellicule solide représente une tranche monomoléculaire en épaisseur enlevée dans le corps cristallisé, parallèlement au plan de clivage, de même une pellicule à l'état mésomorphe serait, dans sa structure, la reproduction d'une seule des assises moléculaires qui constituent les feuillets élémentaires de la goutte à gradins ⁽²⁾.

Bien que l'on n'ait pas signalé l'existence de phases mésomorphes dans les acides gras, les alcools ou les triglycérides, il semble probable que cet état puisse exister même en couches épaisses. En effet, les molécules de ces substances présentent tous les caractères de celles des cristaux liquides : dipôle permanent, forme très allongée. D'ailleurs, des sub-

(1) Voir G. FRIEDEL, *Ann. de Phys.*, sér. [9], t. 18, p. 273 (1922); Ch. MAUGAIN, chapitre sur les *Cristaux Liquides* du *Traité de Chim. Org.*, publié sous la direction de V. Grignard, p. 81 (1935).

(2) LABROUSTE avait cherché à interpréter la transformation qu'il avait observée par des associations moléculaires groupant environ quatre molécules à basse température.

stances smectiques par excellence, comme les savons (oléates, palmitates de métaux alcalins), ne sont que des sels des acides gras. De plus on a signalé récemment que même les paraffines présentent un état smectique au voisinage de leur température de fusion. La transformation ne se produirait que dans un intervalle très réduit, de 2 à 3° (1). Il serait intéressant d'étudier, de ce point de vue, les acides gras et les triglycérides. Il pourrait très bien se faire que la phase mésomorphe n'existe qu'à l'état de couche monomoléculaire. J'exposerai aux Chapitres IV et V quelques cas où la nature du support intervient pour modifier les phénomènes. Son action pourrait se traduire aussi en faisant apparaître des phases mésomorphes inexistantes dans les conditions ordinaires.

Action du support sur le point de fusion. — La présence et la nature du support modifie en tout cas les températures de transformation. La limite supérieure T_2 de la transformation de Labrouste, qui correspond à l'apparition de la phase liquide, ne se confond pas avec la température de fusion ordinaire. Adam et Miller (2) ont étudié l'action de l'acidité et de l'alcalinité de l'eau sur cette température de demi-extension, cherchant à la relier au pH. Les résultats sont assez discordants. Nous verrons que c'est la nature même des ions qui intervient et non le pH seul. En tout cas, sur l'eau distillée ou légèrement acide, la température de fusion est fortement abaissée : 6° au lieu de 54° pour l'acide myristique, 30° au lieu de 62° pour l'acide palmitique, 28° au lieu de 53° pour la trimyristine. Sans parler de la tribenzoïne (tribenzoate de glycérine) dont la température de fusion est de 75° environ et qui, à 2°, donne encore des couches franchement liquides.

(1) A. MÜLLER, *Proc. Roy. Soc.*, t. 138, p. 514 (1932).

(2) *Proc. Roy. Soc.*, t. 142, p. 401 et p. 416 (1933).

On sait que la tribenzoïne reste très longtemps en surfusion, jusqu'à des températures inférieures à 0° . Elle est alors excessivement visqueuse et finit par se cristalliser. On sait aussi, depuis longtemps ⁽¹⁾ que les triglycérides présentent deux points de fusion. L'un, le plus élevé, étant celui de la forme stable α , l'autre, inférieure de 15° à 20° , correspondant à un état instable β ⁽²⁾. Mais dans le cas des couches superficielles, la substance n'est pas simplement en surfusion : elle fond et demeure stable à une température plus basse que le point de fusion normal. Labrouste a pu, en extrapolant, déterminer le point de fusion de la trimyristine β (c'est aussi le point où la variété β passe spontanément, sans fondre, à la variété α). Cette température est d'environ 30° . Comme on le voit, elle est très voisine de la température de fusion des couches monomoléculaires de la même substance (28°) ⁽³⁾. De plus, en prélevant des fragments de la substance rassemblée après son étalement en couche monomoléculaire, Labrouste a établi qu'elle était constituée de la forme β , fondant à basse température. Cette variété, mise au contact de l'eau, s'étale facilement jusqu'à saturer la surface, alors que la forme α ne s'étale que très lentement, même à température assez élevée. Le support a modifié la trimyristine dans sa constitution physique : il n'y a pas transformation chimique. Effectivement, en chauffant pendant quelques instants les fragments prélevés, on les retransforme en variété α fondant à la température normale.

(1) Voir LEWKOVITSCH. *Huiles, graisses et cire*,

(2) On obtient la forme β des triglycérides en fondant de petits fragments de la variété ordinaire dans un tube de verre mince et refroidissant brusquement, comme pour une trempe. Il semble que sous l'action de la paroi du tube la substance fondue s'oriente — la quantité de substance étant faible et l'orientation se propageant assez loin à partir de la surface — et que la trempe vient surprendre l'ensemble dans cet état.

(3) H. LABROUSTE, *Loc. cit.*, p. 211 à 213.

La variété β , qui existe d'une façon instable dans les conditions ordinaires, est donc l'état stable dans les couches superficielles.

Les renseignements donnés par les courbes enregistrées viennent compléter et expliquer certaines constatations de Labrouste. Reportons-nous à la série des clichés représentés par la figure 10 et se rapportant à la trilaurine. On voit qu'à $7^{\circ}7$ (cliché *a*) la phase liquide comprimée se transforme et, qu'immédiatement après le palier de solidification, l'allure de la courbe, les dimensions moléculaires, ainsi que la différence de potentiel ($> 0,600$ volt), montrent que la couche est entièrement solidifiée. A mesure que la température de l'expérience s'élève, on remarque que la partie montante, qui suit le palier de solidification, est de moins en moins marquée et, sur la courbe des différences de potentiel, les valeurs correspondant à l'état solide apparaissent de plus en plus tard. Quelques degrés avant la température critique de solidification (à 20° par exemple), le palier de solidification semble se prolonger indéfiniment, comme s'il s'agissait du palier de saturation d'une couche franchement liquide. Sauf une légère montée de ce palier et l'allure très nette de la courbe du phénomène électrique signalent encore l'évolution vers la phase solide.

Tout semble indiquer que, bien que l'on n'ait pas encore atteint la température critique de solidification (au-dessus de laquelle la solidification n'est plus possible), et malgré la compression, la couche demeure liquide. Mais, il n'y a que retard à la solidification — surfusion — et un enregistrement effectué très lentement donnerait, même à 18° ou 20° , une isotherme semblable (à la hauteur du palier intermédiaire près) à celle de 7° . Labrouste signale en effet qu'une couche monomoléculaire de trilaurine rassemblée à 14° donne naissance à des gouttes parfaitement rondes, visibles au microscope. Il ajoute que, si la diminution de la surface est trop considérable et si l'on attend trop longtemps, « on

constate au microscope la formation d'aiguilles cristallines dont la plupart rayonnent à partir des gouttes formées ».

Ces cas de surfusion s'observent aussi avec la trimyristine et, probablement, avec tous les triglycérides. Mais les couches d'acides gras, à l'état liquide, ne donnent jamais de gouttes lorsqu'on les comprime, puisque nous avons vu que la couche d'acide myristique, comprimée, se brisait et ceci même au voisinage de la température critique de solidification. En même temps, la courbe du phénomène électrique reste régulière et, dès la fin du palier de solidification, marque toujours la différence de potentiel à l'état solide.

D'une façon générale, soit dans les conditions normales, soit en couche monomoléculaire, l'état de surfusion et les formes métastables apparaissent plus facilement avec les triglycérides qu'avec les acides gras ou les alcools. Les acides et les alcools ne donnent pas de couches surfondues, ils ne montrent point de double point de fusion sur de grandes épaisseurs, leur forme β n'existe qu'en couche monomoléculaire.

Température critique de solidification. — A partir du point T_2 d'apparition de la phase liquide, le liquide continue à se dilater lorsque la température s'élève. On voit sur les clichés relatifs à la trimyristine que, de 113 Å^2 à 28° , la surface moléculaire du liquide « sous pression saturante » passe à 123 Å^2 à 40° . A mesure que la température s'élève, la pression nécessaire pour solidifier le liquide devient aussi de plus en plus grande : le palier de solidification s'élève. C'est à partir d'un nouveau point T_3 que le palier intermédiaire disparaît complètement et qu'il devient impossible de solidifier la couche. L'isotherme est devenue semblable à celle des couches obtenues à partir d'un liquide comme la trioléine. On ne recueille sur le palier supérieur de saturation que des gouttes liquides. C'est à ces couches que nous avons donné la dénomination de « couches franchement liquides ». T_3 est la *température critique de solidification*.

Une fois obtenue, si on porte la variété β de la trimyristine à une température supérieure à 31° , elle fond puis se resolidifie en passant à la forme α ; mais le temps pendant lequel elle reste fondue est d'autant plus long que la température est plus élevée. Pour un échantillon trempé à 12° par exemple, la durée moyenne de fusion est de 10 secondes à 34° , de 40 secondes à 40° , 100 secondes à 43° . La courbe des temps moyens en fonction de la température est telle qu'il semble que, vers 44° ou 45° , la durée doive être indéfinie ⁽¹⁾. Les mesures de Labrouste n'ont été faites que dans l'intervalle $T_1 - T_2$, et ne pouvaient porter que sur la détermination d'un seul point de l'isotherme. On comprend, dès lors, que la signification de cette température n'ait pas attiré son attention. A moins d'un simple accord fortuit, nous avons tout lieu de croire que cette température se confond avec la température critique de solidification T_3 des couches de trimyristine.

Remarquons que T_3 aussi est encore bien inférieure à la température de fusion normale de la substance. Elle est de 21° pour la trilaurine dont le point de fusion est 44° , 43° pour la trimyristine (P. F. 53°), 33° pour l'acide myristique (P. F. 53°), 55° pour l'acide palmitique (P. F. 62°). Quant à la tricaprène et à l'acide laurique, fondant respectivement à 31° et 43.5° , ils se trouvent, à la température ordinaire, déjà au-dessus de leur point critique. Pour la tribenzoïne (P. F. 75°), T_3 est certainement inférieur à 2° .

Par contre, pour les alcools, alors que T_2 est toujours inférieur à la température de fusion normale, T_3 lui est supérieure. L'alcool duodécylique (C_{12}) fusible à 24° , donne encore à 28° une isotherme à palier de solidification sous une pression superficielle de 29 dynes-cm. ; T_3 est voisin de 32° . De même pour l'alcool en C_{14} (P. F. 38°) T_3 n'est pas encore apparue à 43° .

(1) H. LABROUSTE, *Loc. cit.*, p. 212.

Si nous désignons par Θ la température de fusion normale d'un corps, T_1 étant la température d'apparition de la phase mésomorphe, T_2 la température de fusion et T_3 la température critique de solidification à l'état de couche monomoléculaire, on peut résumer les résultats dans le tableau suivant :

Acides gras et triglycérides (sur eau distillée ou légèrement acide) :

$$T_1 < T_2 < T_3 < \Theta.$$

Alcools, et certains esthers (stéarate d'éthyle, etc.) :

$$T_1 < T_2 \leq \Theta < T_3$$

La température Θ perd toute signification dans les couches monomoléculaires. Autrement dit, une substance, solide à la température de l'expérience, peut donner naissance à une couche liquide, et inversement, une substance liquide peut donner une pellicule solide. Ce qui est compréhensible, du moins pour les triglycérides, puisqu'il est prouvé que la substance une fois étalée appartient à la variété β et que Θ n'est le point de fusion que de la forme α .

Couches au-dessus de la température critique de solidification. — *Surface moléculaire au point de vaporisation.* — L'accord entre la surface calculée et la surface observée (v. p. 49) n'a de sens que lorsque la mesure de la surface moléculaire au point de vaporisation est faite sur des couches à leur température critique de solidification, lorsque tout palier de solidification a disparu sur les isothermes. Les chiffres donnés dans le tableau de la page 49 sont tous relatifs à des couches satisfaisant à cette condition ou se trouvant franchement au-dessus de cette température critique.

Surface moléculaire au point de saturation. — Voici les

valeurs de la surface de saturation (apparition de la phase à trois dimensions) pour les différentes substances étudiées au-dessus de leur température critique de solidification :

Acide laurique.....		26 Å ²
Acide myristique.....		26 à 28
Acide palmitique.....		27
Acide oléique.....	{ à 4°.....	26,5
	{ à 20°.....	28 à 30
Acide taririque.....		28 à 30
Acide stéarolique.....		31
Trilaurine	{ à 21°.....	78
	{ à 33°.....	86
Trimyristine	à 43°.....	86
Trioléine	{ à 20°.....	96 à 98
	{ à 7°.....	95
Taririne	{ à 20°.....	87,5 à 88,5
	{ à 6°.....	84
Tribenzoïne	{ à 20°.....	61 à 62
	{ à 2°7.....	59

Il semble que, pour tous les acides, la surface moléculaire à la saturation soit voisine de 27 Å² et, pour les triglycérides, voisine du triple de ce chiffre, soit 80 Å². La température continuant à s'élever au-dessus du point critique de solidification, les surfaces s'accroissent. Ceci expliquerait les valeurs supérieures à 27 et à 80 trouvées pour les acides non saturés (oléique, taririque, stéarolique) ainsi que pour la taririne. Ces corps, à la température ordinaire, sont, en effet, déjà très au-dessus de leur température critique de solidification. Néanmoins, alors même que le point de fusion de la trioléine soit le plus bas de toute la série et que par suite son point critique (à l'état de couche monomoléculaire) soit encore plus bas, la valeur de 95 Å² semble indi-

quer que pour ce corps la surface moléculaire au point de saturation reste peut-être plus grande que celle des autres triglycérides.

Quant à la tribenzoïne, sa constitution étant nettement différente de celle des autres glycérides (noyau benzénique au lieu de chaîne), il n'y a rien d'étonnant à ce que la surface moléculaire de saturation soit également différente.

Nous avons vu qu'au point de vaporisation (p. 49, tableau) la surface ne dépendait pas de la constitution de la molécule du corps, mais simplement de son volume moléculaire. Autrement dit le volume moléculaire dans la couche était parfaitement isotrope. Au point de saturation, par contre, bien que la couche soit encore liquide, les molécules orientées par la surface, sont encore fortement dressées. L'aire par molécule y est indépendante de la longueur de la chaîne. Toutefois, les molécules ne sont pas autant dressées que dans la phase solide. En effet, pour les acides, la « base » de chaque molécule est plus grande que 20, 21 ou même 23,5 Å². Le volume moléculaire de l'acide oléique liquide étant de 520 Å³, à une base de 28 Å² correspond une hauteur de la molécule de 18,5 Å ⁽¹⁾. L'écart de 3,5 à 4 Å, entre ce chiffre et les 22 Å que l'on déduit des mesures faites par Jean Perrin et Wells sur les lames stratifiées de savon, est bien de l'ordre de grandeur des dimensions de la molécule d'eau qui, avec la molécule d'acide oléique, constituerait l'un des deux feuillets formant la strate élémentaire.

Essai d'interprétation. — *État d'une couche liquide saturée.* — A partir de la température critique de solidification, le palier de saturation représente le passage de la phase monomoléculaire à une phase à trois dimensions liquide. Le

⁽¹⁾ Si l'on n'opère pas par enregistrement, la couche d'acide oléique a le temps de se dissoudre : on trouve des surfaces plus petites et on en déduit des hauteurs supérieures à 20 Å.

palier de saturation, correspondant à la température critique, n'est donc pas simplement une limite supérieure du palier de solidification. C'est en gouttelettes que se condensent les molécules quittant la surface et ces gouttelettes demeurent indéfiniment liquides. Or, nous avons vu (voir p. 10) que, pour une couche monomoléculaire en équilibre avec une goutte liquide, il existe une relation entre la pression superficielle p , la tension ou énergie superficielle γ_A de l'eau, celle γ_B du corps gras et la tension interfaciale eau-corps gras γ_{AB} :

$$p = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}).$$

Nous avons défini, par ailleurs, la pression superficielle comme la différence entre la tension superficielle de l'eau pure et celle γ' de l'eau recouverte de la couche monomoléculaire :

$$p = \gamma' - \gamma_A.$$

On peut en déduire :

$$\gamma' = \gamma_B + \gamma_{AB}.$$

C'est-à-dire que l'énergie superficielle γ' de la couche monomoléculaire saturée est égale à la somme des énergies localisées sur les deux faces de la goutte (face au contact de l'air et face au contact de l'eau), comme si la couche représentait une goutte infiniment plate. On peut penser que, même dans le cas d'une épaisseur monomoléculaire, sur chacune des faces de la couche de corps gras se trouve localisée une énergie superficielle différente. Les molécules étant très longues, ces deux énergies peuvent être indépendantes l'une de l'autre, la partie supérieure de la molécule ignorant pour ainsi dire l'extrémité inférieure.

Soient donc, γ'_B et γ'_{AB} , ces énergies. Si l'équilibre de la goutte avec la couche suppose que $\gamma'_B + \gamma'_{AB} = \gamma'$, rien ne

dit, *a priori*, que γ'_B et γ'_{AB} se confondent respectivement avec γ_B et γ_{AB} . Nous allons essayer de prouver, qu'en tout cas, elles s'en rapprochent beaucoup. Il est très probable que l'orientation à la surface de l'acide en masse est semblable à celle qui existe dans la couche monomoléculaire. On admet, en général pour tous les liquides, une orientation superficielle. Cette orientation se transmettrait vers l'intérieur sur plusieurs assises moléculaires. Pour les corps gras en particulier, la spectroscopie aux rayons X ⁽¹⁾ (méthode de la goutte tangente) a mis en évidence une orientation très nette à la surface des gouttes. De même les résultats obtenus par Ch. Bouhet sur la polarisation elliptique de la lumière réfléchie à la surface des acides gras liquides conduisent à la même conclusion. Par ailleurs, l'expérience de Devaux sur la mouillabilité différente des deux faces d'un gâteau d'acide gras solidifié à la surface de l'eau, nous conduit à admettre, qu'au contact de l'eau, les molécules tournent leurs extrémités COOH et, qu'au contact de l'air, elles présentent leur chaîne paraffinique ⁽²⁾.

Une dernière précision, sur le degré d'orientation des molécules à la surface des corps gras liquides, peut se déduire des mesures de tension superficielles faites à différentes températures. On sait que la constante K de Ramsay et Shields, qui, dans la relation $\gamma(M/d)^{2/3} = K(T_c - T - a)$, relie le produit de la surface moléculaire $(M/d)^{2/3}$ par la tension superficielle à la différence $(T_c - T)$ entre la température critique et la température des mesures, varie d'une façon singulière dans le cas des acides gras, des alcools et des triglycérides. Pour des acides et les alcools, elle varie de 0,67 à 4,2 lorsqu'on passe des termes à 1 atome à l'alcool à 30 atomes de carbone. Or, si l'on veut que K soit vraiment une constante

⁽¹⁾ J. J. TRILLAT et A. NOWAKOWSKI, *Ann. de Phys.* [10^e] sér., t. 15, p. 467 (1931).

⁽²⁾ H. DEVAUX, *J. de Phys.*, sér. [7], t. 2, p. 265 (1931).

($K=1,1$ environ pour toutes les substances contenant le groupement OH), il suffit de rendre, dans ce cas, la relation de Ramsay et Shields indépendante du terme en M/d . Ce qui revient, ainsi que je l'ai montré ⁽¹⁾, à supposer, qu'à la surface de tous les liquides appartenant à la même série, la surface par molécule est la même. Autrement dit, les molécules étant dressées, quelle que soit leur longueur, l'aire de leur base est toujours la même et, pour les alcools et les acides, voisine de $25 \text{ \AA}^2$.

Au moment où l'on forme une surface libre des liquides en question, les molécules, dissymétriques, s'orientent suivant les lignes de leurs champs de force, se stratifient, et la rupture, au moment de l'arrachement, a d'autant plus de chance de se produire sur la liaison de moindre résistance (groupement CH_3) que l'autre est plus forte (groupement COOH). La tension superficielle observée (γ_B) serait donc le résultat de l'interaction entre les groupements CH_3 ou, du moins, entre les chaînes seules, puisque $\gamma_B = \frac{W_B}{2}$. Du fait de la longueur des molécules et de l'éloignement du groupement COOH , et ce travail W_B de cohésion se produisant quel que soit le mode de déformation, on pourrait supposer que γ_B reste le même lorsqu'on passe à l'état de couche monomoléculaire saturée. D'où, puisque $\gamma'_B = \gamma_B$, on tirerait $\gamma'_{AB} = \gamma_{AB}$.

Mais indépendamment de ce dernier point, toutes les considérations précédentes nous amènent à admettre que, du moins par sa structure et sa concentration, la couche monomoléculaire saturée est une reproduction de la surface du liquide qui est au contact de l'air. Pourtant, dans le cas de l'acide liquide en masse, les molécules immédiatement sous-jacentes à celles de la surface leur sont identiques, et c'est l'ensemble de leur groupement COOH qu'elles pré-

⁽¹⁾ *C. R*, t. 200, p. 2065 (1935).

sentent aux mêmes groupements de la couche extrême. Il semble que le remplacement de l'un des feuillet de COOH par de l'eau ne modifie pas la constitution du feuillet extérieur. La présence d'un ion H de l'eau joue donc le même rôle que l'ion H d'une molécule d'acide gras vis-à-vis de sa voisine. (En tout cas, d'après ce que nous avons vu, ceci est certain pour l'état solide.)

Cette hypothèse paraît d'autant plus vraisemblable que, lorsqu'on modifie la nature des ions du support, en particulier en ajoutant une base à l'eau, la constitution de la couche se trouve modifiée et se différencie par conséquent de celle de la couche superficielle de l'acide en masse.

Nous admettrons donc que sur l'eau distillée, ou légèrement acide, γ'_{AB} et par suite γ'_B se confondent à peu près avec γ_{AB} et γ_B respectivement et que la relation $\gamma'_\text{B} + \gamma'_{\text{AB}} = \gamma_\text{A} + \gamma_{\text{AB}}$ est une identité.

D'après une autre relation, $p = W_{\text{AB}} - W_\text{B}$, que nous avons établie (p. 10), il ressort, par conséquence, que les grandeurs W_B (énergie libre de cohésion) et W_{AB} (énergie libre d'adhésion du corps gras à l'eau) peuvent s'appliquer indifféremment au corps gras, soit en masse, soit en couche monomoléculaire saturée. Ces énergies libres se rapportent toujours à 1 cm^2 de surface.

État d'une couche liquide au point de vaporisation. — Au point de saturation, une couche monomoléculaire reproduit l'état de la surface du corps liquide dont elle est constituée. Or, du fait de l'orientation, la concentration moléculaire à la surface d'un liquide est plus grande que celle dans la masse. Aussi, lorsqu'on détend la couche monomoléculaire liquide, à partir du point de saturation, son état se rapproche de plus en plus de l'état isotrope, qui existe au sein du corps gras liquide.

Le travail de cohésion et le travail d'adhésion de la couche vont en diminuant, non seulement à cause de la dimi-

nution de la concentration moléculaire par cm^2 , mais aussi par suite de la variation des actions intermoléculaires liées elles-mêmes à cette concentration. Soient w_{ab} et w_b les grandeurs variables correspondant, pour une concentration superficielle donnée, à ce que représentaient W_{AB} et W_B . Nous n'avons pas besoin de connaître les lois de variation de ces deux fonctions. En tout cas, pour chaque concentration superficielle,

$$p = w_{ab} - w_b$$

et nous constatons que p va en diminuant. Lorsque nous atteignons le point de vaporisation, $p=0$ à quelques centièmes de dyne près. Nous en déduisons que $w_{ab}=w_b$. C'est-à-dire, qu'en ce point, les actions dues à la cohésion et celles provenant de l'adhésion se contrebalancent. La molécule étant soumise à des actions en moyenne égales dans différentes directions, l'état de la couche rappellera celui qui règne au sein d'un liquide isotrope, du moins du point de vue des interactions moléculaires. Quelle devra être la concentration superficielle du point où se produit l'isotropie des actions intermoléculaires ? Comme nous avons vu, d'autre part, que l'action des ions de l'eau sur les molécules de la couche peut se confondre avec celle des molécules du corps gras les unes sur les autres, il est compréhensible que cette isotropie se produise dans la couche monomoléculaire pour le même encombrement moléculaire qu'au sein de la substance isotrope. Au volume moléculaire v correspond la surface moléculaire $s=v^{2/3}$.

Couches gazeuses au-dessus de leur point critique de vaporisation. — Il peut arriver que l'état de la molécule soit tel (chaîne plus courte, température plus élevée, que w , pendant la détente, reste beaucoup plus longtemps plus petit que w_{ab} . La surface moléculaire croissant, la molécule arrivera à se coucher alors que $(w_{ab} - w_b)$ sera encore nota-

ble. Cette adhésion supplémentaire de la chaîne ne peut qu'accroître le terme w_{ab} , si elle ne diminue pas par surcroît w_b . Au total $(w_{ab} - w_a)$ décroît moins vite et il n'apparaît pas de palier de vaporisation, le passage de la position debout à la position couchée se faisant d'une façon continue : la couche est au-dessus de sa température critique de vaporisation (acide laurique).

CHAPITRE IV

Action des substances dissoutes dans l'eau sur les molécules à plusieurs points d'affinités

Nous avons déjà dit, à propos des couches solides, quelques mots sur l'influence de la composition de l'eau sur la structure de la couche. Il s'agit ici de solutions plus concentrées et de natures diverses occasionnant des transformations beaucoup plus profondes. Au Chapitre V, et à propos des mesures électriques, nous envisagerons l'action des ions en présence dans l'eau sur le groupement COOH . Je m'étendrai, dans le présent chapitre, spécialement sur des actions portant plus particulièrement sur plusieurs points de la chaîne carbonée et occasionnant des déformations de la molécule. Ces expériences semblent apporter des renseignements nouveaux sur les forces d'adhésion des molécules, en relation avec leur constitution. Elles feront l'objet d'un travail en cours. Mais les quelques résultats acquis me paraissent déjà très instructifs quant à la constitution intime des couches monomoléculaires.

Pour vérifier l'hypothèse de Langmuir, supposant que dans les couches gazeuses les molécules sont couchées, Adam et Jessop ont pensé qu'en opérant avec des molécules présentant une double liaison au milieu de la chaîne et en dissolvant, dans le support, un oxydant pouvant attirer cette double liaison, on obligerait la molécule à demeurer couchée. Ils ont donc étalé de l'acide oléique sur une solution

acide de permanganate de potassium et ont constaté que la couche obtenue est effectivement gazeuse. Adam et Jessop donnent une isotherme allant jusqu'à une valeur de la surface de $70 \text{ \AA}^2$ par molécule. En ce point, la pression superficielle est de 7 dynes-cm. Alors que sur l'eau distillée, à $60 \text{ \AA}^2$, on a déjà atteint le palier qui ne marque que 0,05 dyne-cm.

J'ai repris ces mesures avec une solution de 5 g. par litre de MnO_4K dans SO_4H_2 N/10. J'ai obtenu les mêmes résultats, mais j'ai poussé l'extension jusqu'à environ $1200 \text{ \AA}^2$. On constate que la courbe tend de très près vers l'hyperbole $ps = RT$, sans qu'il n'apparaisse de palier.

Sur le même support, j'ai étendu la trioléine jusqu'à $1000 \text{ \AA}^2$. Avec ce corps à molécules plus « trapues », le palier de vaporisation ne disparaît pas. Le point de vaporisation, qui était à 135 sur l'eau distillée, s'est déplacé simplement vers une aire paraissant assez variable et comprise entre 450 et $500 \text{ \AA}^2$. Nous reviendrons sur ces courbes que la suite des expériences va nous permettre d'interpréter. Avec les acides saturés et les triglycérides correspondant à ces acides on n'observe pratiquement aucune variation.

Ces premières indications acquises, j'ai voulu vérifier jusqu'où pouvait tenir encore l'hypothèse de Langmuir. Il fallait, tout en opérant avec des substances et des réactifs simples et bien définis, varier autant que possible les données de l'expérience. J'ai opéré avec des couches de corps gras non saturés possédant soit une double, soit une triple liaison dans leur molécule, ces liaisons occupant des positions différentes le long de la chaîne. J'ai dissous dans l'eau des réactifs simples pouvant agir plus ou moins énergiquement sur les liaisons. Ce sont, en plus de MnO_4K , l'iode et le brome en solution saturée dans l'eau.

Les divers acides utilisés sont tous à 18 atomes de carbone et à chaîne longue (l'acide saturé correspondant étant l'acide stéarique) :

L'*acide oléique*, dont la double liaison est placée au milieu de la chaîne, entre le 9^e et le 10^e atome de carbone.

L'*acide stéarolique*, qui possède une triple liaison là où l'acide oléique possède une double.

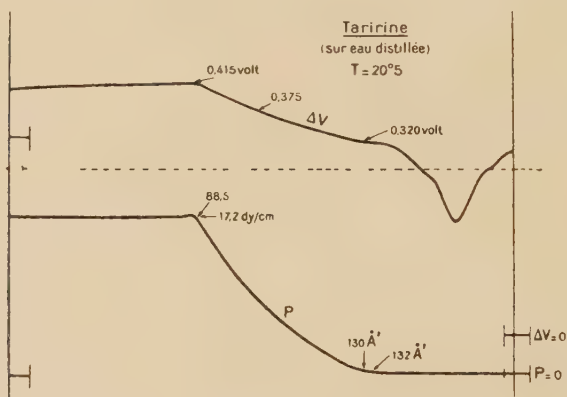


Fig. 13.

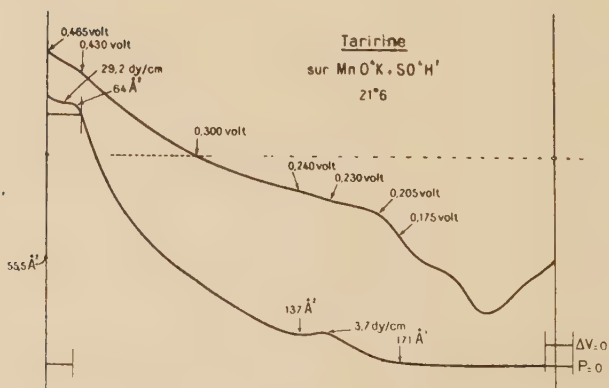


Fig. 14.

Enfin l'*acide taririque*, dont la triple liaison se trouve beaucoup plus près du groupement $COOH$. Elle est située entre le 6^e et le 7^e atome de carbone.

Si l'on se représente ces différentes molécules fixées par leur groupement COOH et dressées sur la surface, et si l'on considère les liaisons placées le long de la chaîne comme des points qui, par suite de leur affinité, se trouvent attirés par le support, on peut dire que, pour l'acide taririque, le « centre de gravité » se trouve placé plus bas que pour l'acide stéarolique ou l'acide oléique. Parlant toujours d'une façon imagée, la position debout de ces dernières molécules serait plus instable et, une fois couchées, elles seraient peut-être plus difficiles à relever que la première.

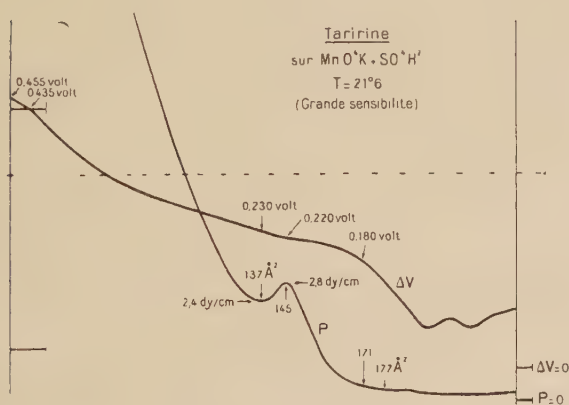


Fig. 15.

Comme triglycérides correspondant à ces acides, j'ai utilisé la trioléine (trioléate de glycérine) et la taririne (tritarrate de glycérine). Ces molécules, ayant une « base » plus large, se coucheront plus difficilement, malgré la présence des centres d'attraction. Ces considérations, qui n'ont qu'une signification schématique, nous permettront d'interpréter et de retenir les résultats obtenus.

Taririne sur permanganate. — La taririne, en particulier, a donné une série de courbes tout à fait remarquables et d'une interprétation facile. La figure 13 reproduit l'iso-

therme de la taririne étalée à $20^{\circ}5$ sur l'eau distillée. La couche est franchement liquide, bien que le point de fusion de ce corps soit de 50° . Le point de vaporisation marque $130\text{--}131\text{ Å}^2$. Pour cette aire, la molécule n'est plus couchée, elle n'est fixée à la surface que par l'extrémité où se trouvent réunis les trois groupes COO. Sur le permanganate acide, comme avec la trioléine, il y a accroissement de cette aire (fig. 14). Elle passe à 172 Å environ (avec la trioléine elle était passée de 135 à 450). Mais voici qu'en comprimant la couche, apparaît brusquement, sur la courbe, une partie en S. Ce phénomène est toujours reproduisible : il se produit sur tous les clichés pour une pression superficielle de l'ordre de 3 dynes-cm . En opérant à 32° au lieu de 21° , on ne constate pas de variation sensible, alors qu'une telle variation de température produit sur les paliers de solidification des modifications très importantes. La pointe et le creux de la partie en S conservent toute leur importance relative lorsqu'on opère avec une sensibilité plus grande de l'appareil enregistreur (fig. 15). Il semble donc bien que l'on franchit un seuil et qu'apparaît une nouvelle structure dans la couche. Cette transformation effectuée, la courbe se remet à monter à partir de 137 Å^2 . Cette valeur, voisine de 132 Å^2 , de l'isotherme normale, semble indiquer qu'en ce point la molécule se retrouve dans le même état que sur l'eau distillée, c'est-à-dire occupant un espace isotrope et n'étant fixée que par son extrémité. Avant ce point et depuis le point de vaporisation (172 Å^2), elle était donc dans un état intermédiaire entre la position couchée et la position debout. Voici l'interprétation que l'on peut donner. La molécule entièrement couchée dans l'état gazeux, se coude et ne se relève qu'en partie le long du palier. Au point de vaporisation, en plus de l'extrémité à groupement fonctionnel, les triples liaisons seraient aussi fixées à l'eau, seules les restants de chaîne étant relevées. Dans cette position, les molécules sont comprimées le long de la partie montante de la courbe jusqu'au

moment où l'un des points de fixation (celui des liaisons) cédant, la molécule prend sa position normale. On arriverait même à dépasser une région instable (pointe de l'S) et c'est la restitution partielle d'énergie qui donnerait le creux de l'inflexion. A partir de $137 \text{ \AA}^2$, la compression se poursuit régulièrement jusqu'au point de saturation.

On peut se demander si le permanganate acide « attire » simplement la triple liaison ou s'il ne donne pas d'abord un produit d'oxydation, les nouveaux groupements CHO se fixant ensuite à l'eau. Remarquons que ceci ne change rien au côté physique du phénomène. Mais, il semble qu'il y ait bien oxydation préalable, le fait que la surface au point de saturation est passé de 88 à $64 \text{ \AA}^2$, indiquerait qu'on a affaire à une nouvelle molécule présentant une plus grande cohésion entre les chaînes.

Acide taririque sur permanganate. — Bien que son « centre de gravité » soit placé aussi bas que pour la taririne, la molécule d'acide taririque n'a pas une « base de sustentation » aussi grande. Nous n'observons pas de courbe en S, mais simplement une forte inflexion, qui d'ailleurs se produit à une pression plus élevée. La figure 16 illustre assez les faits pour qu'il soit inutile d'entrer dans le détail. Remarquons simplement que le point de vaporisation s'est déplacé de 58 vers $80-90 \text{ \AA}^2$ et que l'arrachement de la triple liaison se produit vers $42-44 \text{ \AA}^2$. La forme de la courbe ne change pas lorsque la température passe de 20° à 28° . Ce n'est donc pas un palier de solidification. L'interprétation est la même que pour la taririne. Ne se relève d'abord qu'une partie de la chaîne, correspondant à 12 atomes de carbone, les 5 ou 6 suivants ne quittant la surface qu'après l'inflexion.

Ce qui fait, qu'avec l'acide oléique, le point de vaporisation se trouve rejeté pour ainsi dire à l'infini, ce serait que le milieu même de la molécule étant fixé (double liaison entre le 9° et le 10° atome de C), il n'arriverait pas à se

détacher de façon nette. De même, la trioléine donne bien un palier, mais l'aire du point de vaporisation ($450\text{--}500 \text{ \AA}^2$) est beaucoup plus grande qu'avec la taririne.

Retour à la trioléine et à l'acide oléique étalés sur le permanganate. — Les cas typiques de la taririne et de l'acide taririque ayant été étudiés en détail, si l'on revient maintenant à la trioléine étalée sur le permanganate acide et que l'on examine de plus près ses isothermes, on s'aperçoit

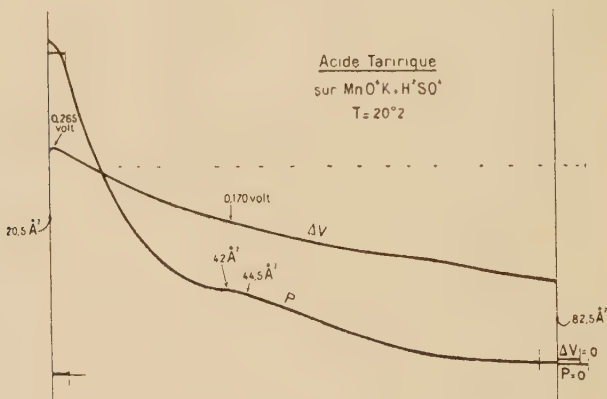


Fig. 16.

qu'elles présentent la même singularité. Mais ici la partie en S, bien que très nette, est plus plate et se produit beaucoup plus haut (20 dynes-cm.). Elle se produit aux environs de $122\text{--}125 \text{ \AA}^2$. Cette valeur est plus petite que les 130 ou $135 \text{ \AA}^2$ mesurés sur l'eau distillée au point de vaporisation. De même le point de saturation marque $57,5 \text{ \AA}^2$, comme s'il s'agissait d'un triglycéride solide. Il semblerait donc qu'il y a formation d'un composé oxydé de la trioléine, qui, lui, est solide à la température ordinaire. Cette oxydation doit se produire progressivement, au fur et à mesure de la compression de la couche. En effet, pour l'acide oléique étalé sur une solution acide de permanganate, la courbe ne pré-

sente aucune discontinuité et monte toujours alors même que l'on a dépassé la saturation. La transformation doit donc se poursuivre au cours de la compression. Rideal et Hughes ⁽¹⁾ ont étudié cette oxydation. Ils arrivent à la conclusion que la vitesse d'oxydation se ralentit par la compression, les doubles liaisons se trouvant écartées de la surface oxydante. Il est vrai qu'ils ont opéré avec une concentration de 0,003 o/o de MnO_4K seulement. Ils trouvent qu'avec une couche détendue l'oxydation n'est complète qu'au bout de 15 minutes, à la température ordinaire.

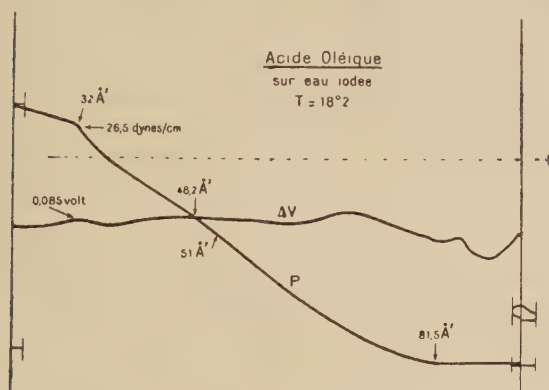


Fig. 17.

Cette question devrait être reprise. Un fait est certain, c'est que la molécule d'acide oléique ne se décompose pas. On sait, en effet, que sous l'action d'un oxydant puissant, cette molécule se scinde par la double liaison en deux acides à 9 atomes de carbone. L'acide azélaïque (diacide) et l'acide pélargonique (C_9 normal). Or ces deux corps sont solubles et la couche ne se maintiendrait pas.

Acide stéarolique. — Déjà sur $\text{HCl N}/100$ et sur l'eau distillée, cet acide à triple liaison, donne un point de vapor-

(1) *Proc. Roy. Soc.*, t. 140, p. 253 (1933),

sation vers $90 \text{ \AA}^2$. Surface beaucoup plus grande que la base du volume isotrope. D'ailleurs, ce point est très mal marqué et le palier est à une pression notable, $0,5 \text{ dyne-cm. environ}$. Peut-être la triple liaison, placée à mi-hauteur de la molécule, subit-elle une influence même en l'absence de tout réactif dissous dans l'eau ? Le point de saturation marque $29-30^\circ \text{ \AA}^2$ (fig. 18).

Sur la solution acide de MnO_4K , la couche semble devenir gazeuse, le palier disparaît et sur plusieurs clichés apparaît un point d'inflexion vers $40 \text{ \AA}^2$. Mais sur d'autres apparaissent aussi d'autres points singuliers dont la position est variable. En tout cas, la saturation se produit vers $22 \text{ \AA}^2$. Il est probable que la réaction est assez longue à se produire et les différents résultats obtenus dépendent de l'état plus ou moins avancé de la transformation ⁽¹⁾.

Couches étalées sur des solutions saturées d'iode ou de brome. — Les résultats sont beaucoup plus nets avec ces réactifs et toujours identiques. La figure 17 est relative à l'acide oléique sur l'eau iodée. Le point de vaporisation marque $81-82 \text{ \AA}^2$. Il apparaît de plus une inflexion vers $48-50 \text{ \AA}^2$. La saturation est à $32 \text{ \AA}^2$. Le brome donne une courbe à peu près semblable.

Avec la trioléine étalée sur l'eau de brome, la surface de vaporisation est reportée à $189 \text{ \AA}^2$. Le point de saturation marque toujours $98 \text{ \AA}^2$.

Les courbes électriques sont très mal enregistrées, les vapeurs d'iode et de brome introduisant des perturbations dans la différence de potentiel entre l'électrode et la surface de l'eau.

Réaction de l'acide stéarolique sur l'eau de brome. — L'acide stéarolique va nous permettre d'avoir incidemment

(1) La solution titrée d'acide stéarolique conservée et utilisée après un mois donne des isothermes différentes. Le point de vaporisation, très net marque alors $62 \text{ \AA}^2$.

un renseignement très précieux sur la nature des réactions qui ont la surface pour siège.

Nous avons vu que tous les réactifs utilisés avaient pour effet d'étendre la couche, soit en la rendant gazeuse, soit en

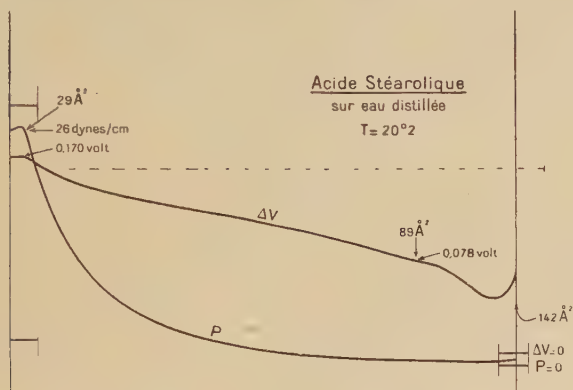


Fig. 18.

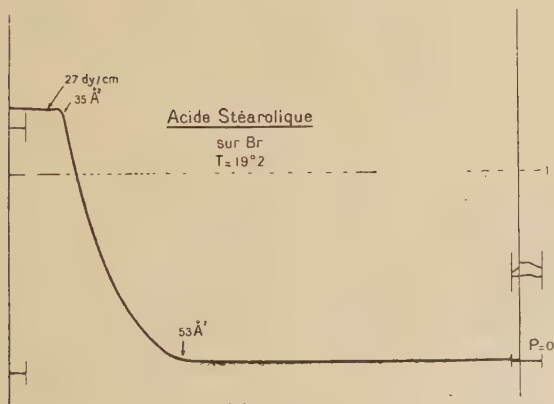


Fig. 19.

reportant le point de vaporisation vers de plus grandes surfaces. L'acide stéarolique ne subit aucune modification sur l'eau iodée, mais, sur l'eau de brome, la surface se trouve

brusquement réduite. Le point de vaporisation marque $53 \text{ \AA}^2$. La valeur de $35 \text{ \AA}^2$ du point de saturation, plus grande que sur l'eau distillée, montre de façon certaine qu'il n'y a pas eu de solution partielle de la couche (fig. 19). De quelle nature est la transformation subie ? La question peut être facilement résolue si l'on se reporte au cliché de la figure 20, relatif à l'acide diiodostéarolique, produit d'addition de l'acide stéarolique. Il est vrai qu'ici l'atome

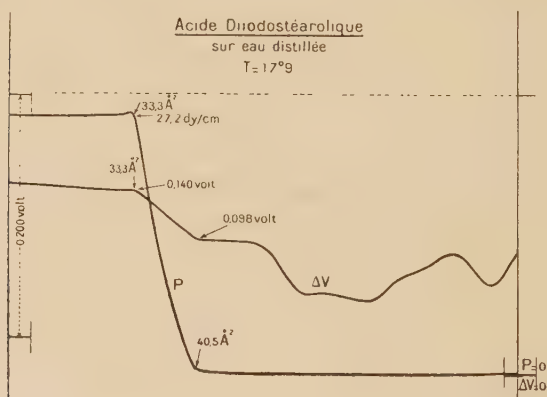


Fig. 20.

préalablement fixé est l'iode, mais la grande analogie des deux courbes amène à conclure que dans le cas de la figure 19, la substance étalée n'était plus de l'acide stéarolique, mais, qu'au contact même de la surface de l'eau bromée, l'acide stéarolique a fixé deux atomes de brome.

Ce rétrécissement au lieu de l'extension, porte à penser que dans les autres cas (du moins avec l'iode et le brome), il n'y a peut-être pas fixation du corps halogène, mais simple attraction.

Molécules à plusieurs groupements fonctionnels. — Malgré les quelques résultats très nets observés, toutes les expériences, que je viens de décrire dans ce chapitre, ne consti-

tuent qu'un moyen plutôt barbare d'étudier les déformations et les arrachements que subissent les molécules ayant plusieurs points d'adhésion. On ne sait au juste quelles modifications subissent les corps lors de leur extension ou au cours de la compression, et quelles sont réellement les corps dont on trace l'isotherme. Il est plus prudent d'avoir recours à des corps bien définis qui, avant même de les étaler sur un support, relativement neutre, présentent divers groupements oxy ou céto le long de la chaîne.

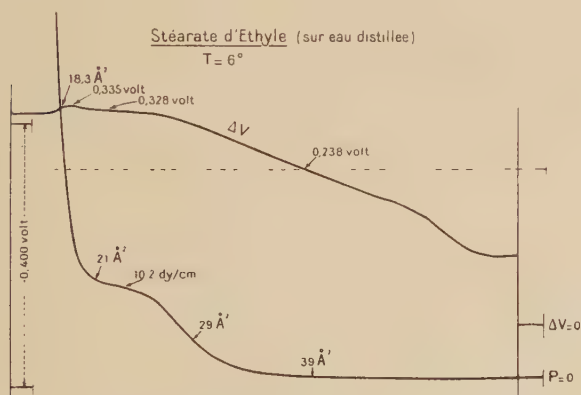


Fig. 21.

J'ai décrit, en parlant des couches gazeuses (p. 44) les résultats obtenus avec le céto-stéarate de méthyle et l'oxy-stéarate d'éthyle. La molécule ayant deux points de contact avec la surface demeure assez longtemps couchée, et on a vu que les couches obtenues restaient gazeuses jusqu'à des concentrations relativement fortes.

Stéarate d'éthyle. — Un autre cas très intéressant est celui du stéarate d'éthyle : $C_{17}H_{35} - COO - C_2H_5$. Quelle sera l'influence de la petite chaîne éthylique prolongeant le groupement actif COO ?

Les figures 21 à 24 donnent les isothermes obtenues sur

l'eau distillée. L'une a été enregistrée à 6° , l'autre à $20^{\circ}3$. Malgré cet écart de 17° , le palier intermédiaire n'a pas bougé beaucoup, il se maintient d'ailleurs jusqu'à 30° ou 32° . Il

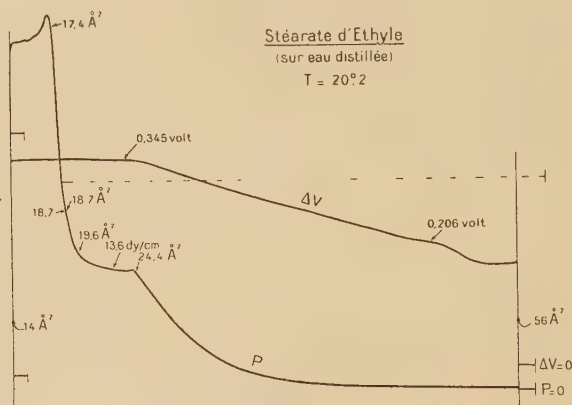


Fig. 22.

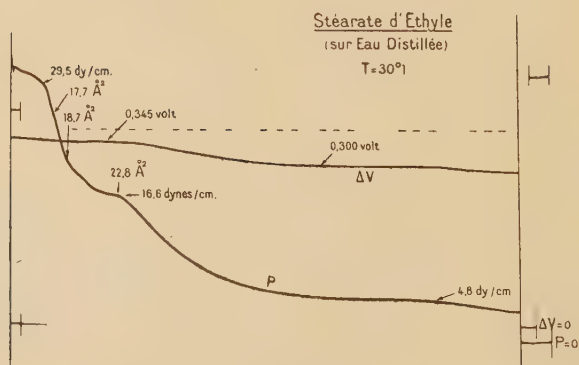


Fig. 23.

ne s'agit donc pas d'un palier de solidification. D'ailleurs, vers 25° , va faire son apparition le véritable palier de solidification, qui, d'abord très bas, va monter avec la température. On le voit sur les deux derniers clichés, alors que le premier palier finit aussi par s'estomper.

Avec ce que nous a appris le cas de la taririne, voici comment on peut interpréter cette courbe. La molécule d'abord couchée le long du palier de vaporisation se redresse au point de vaporisation, la particule C_2H_5 demeurant toutefois encore couchée. En comprimant, les molécules commencent à se redresser à partir de $25 \text{ \AA}^2$, et la transformation est terminée lorsque toutes les molécules n'occupent plus individuellement que $20\text{-}21 \text{ \AA}^2$. Il est compréhensible que cette trans-

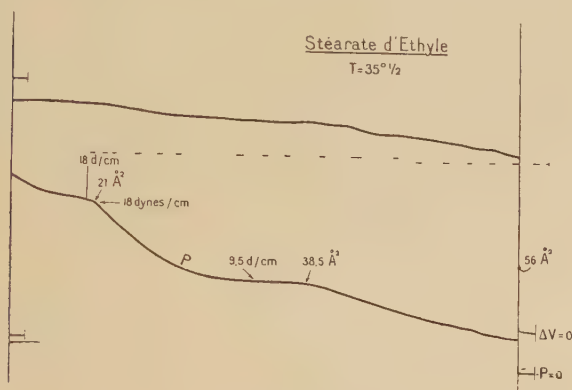


Fig. 24.

formation ne soit pas beaucoup influencée par les variations de la température. On remarquera en passant, qu'à 35° , le palier de solidification est encore en pleine évolution, alors que l'on se trouve nettement au-dessus de la température de fusion du stéarate d'éthyle (33°).

Les conclusions, que l'on tire de l'étude du stéarate d'éthyle, ne sont pas en désaccord avec les résultats obtenus par Adam en étudiant les différents esthers de l'acide palmitique (palmitate d'éthyle, de propyle, de butyle, etc...) ⁽¹⁾. Le palier de déformation de la molécule n'est pas indiqué sur les courbes d'Adam. Peut-être ne peut-il être décelé que

⁽¹⁾ *Proc. Roy. Soc.*, t. 126 p. 366 (1930).

par enregistrement ? Mais en considérant l'allure générale des diverses isothermes, Adam arrive à la conclusion, qu'aux fortes compressions et à basse température, la chaîne du groupe alkyle se met dans la direction de la chaîne de l'acide, prolongeant celle-ci et plongeant dans l'eau. Ceci se produit tant que le groupement alkyle ne renferme pas plus de quatre atomes de carbone (palmitate de butyle), mais, pour un nombre plus grand d'atomes de carbone, ou à basse pression, la seconde chaîne se dresse près de la première, ne portant sur l'eau que par le groupement oxygéné central. Adam invoque à l'appui le fait que le palmitate d'octyle donne une couche semblable à celle du dilaurate de glycol. Or, on sait que dans ce dernier cas, les deux chaînes à 12 atomes de carbone sont parallèles.

Il serait intéressant de reprendre l'étude de ces corps au moyen de l'appareil enregistreur.

CHAPITRE V

L'effet électrique des couches monomoléculaires.

Nous avons vu au chapitre premier qu'on pouvait assimiler la couche monomoléculaire à un feuillet électrique, l'ensemble de tous les dipôles parallèles des molécules constituant une couche double de Helmholtz.

Si μ est le moment dipolaire d'une molécule, et n le nombre de molécules par centimètre carré, on a, en u. e. s.,

$$\frac{\Delta V}{300} = 4\pi n\mu.$$

La surface par molécule étant exprimée en Å², on a $n = \frac{10^{16}}{s}$,

d'où :

$$\mu = \frac{\Delta V \cdot s}{12\pi} \cdot 10^{-18}$$

Appliqué aux cas des acides oléique et stéarique étalés sur HCl N/500, cette relation donne pour μ , au point de vaporisation ou à la saturation, des valeurs comprises entre 0,20 et 0,24.10⁻¹⁸, alors que mesurées par des méthodes diverses, les moments dipolaires des acides gras se rangent entre 1,72 et 1,74.10⁻¹⁸. La valeur calculée, près de 8 fois plus petite, ne correspond donc pas au moment électrique de la molécule. Pour la trilaurine les couches monomoléculaires donnent $\mu = 1,15.10^{-18}$ au point de vaporisation et 1,05.10⁻¹⁸ à la saturation, alors que le moment dipolaire connu pour la tristéarine est de 2,7.10⁻¹⁸. L'écart est moins grand pour les triglycérides, mais néanmoins la valeur calculée reste 2,3 fois plus petite.

Pour expliquer ce désaccord, J. Guyot ⁽¹⁾ avait parlé de polymérisation des molécules. Il semble plutôt, ainsi que l'ont montré Schulman et Rideal ⁽²⁾, que la différence de potentiel observée doive se décomposer en deux termes :

$$\Delta V = 4\pi n\mu + \delta V,$$

le second représentant les modifications apportées dans la différence de potentiel, soit par une nouvelle redistribution sous la couche des ions présents dans l'eau, soit par une nouvelle orientation des molécules de l'eau en contact avec la couche. Une tentative a été faite, sans succès, par Schulman et Rideal pour déduire la vraie valeur de μ à partir de certaines considérations sur la pente des courbes. Frumkin ⁽³⁾ avait par ailleurs déjà suggéré que la présence de la couche attirait sous elle les ions H et repoussait les ions Cl, modifiant ainsi le zéro de la différence de potentiel observée.

Les mesures de ΔV sur les couches gazeuses n'avaient jamais été faites. Les courbes obtenues avec l'acide oléique étalé sur MnO_4K et surtout celles du céto et de l'oxy-stéarate sur l'eau distillée, sont assez nettes pour permettre de tirer les valeurs de μ dans cette région. Pour ces couches, la valeur de μ , à la saturation, reste toujours de l'ordre de celle trouvée pour les acides, soit :

- 0,25.10⁻¹⁸ pour le λ -céto-stéarate de méthyle à 18,3 Å² ;
- 0,11.10⁻¹⁸ pour le λ -oxy-stéarate d'éthyle à 22,3 Å² ;
- 0,194.10⁻¹⁸ pour l'acide oléique sur MnO_4K à 26 Å² ;

Mais dans la région gazeuse, on trouve des valeurs nettement plus grandes et se rapprochant davantage des valeurs réelles de μ . Pour l'acide oléique, entre 1 200 et 70 Å²,

⁽¹⁾ *Ann. de Phys.*, 10^e série, **2**, p. 618 (1924).

⁽²⁾ *Proc. Soc. Roy. A.*, vol. **130**, p. 259 (1931).

⁽³⁾ *Z. Phys. Chem.*, **109**, p. 34 (1924).

μ se maintient aux environs de $0,46 \cdot 10^{-18}$. La différence de potentiel semble bien rester proportionnelle à la concentration superficielle, mais on ne peut préjuger, dans ce cas, de l'influence qu'exerce la nature particulière du support. Les cas du céto et de l'oxy-stéarate, étalés sur l'eau distillée, semblent plus instructifs. Pour l'oxy, entre 100 et 200 $\text{\AA}^2$, ΔV reste rigoureusement proportionnel à la concentration superficielle et l'on trouve pour μ $0,78 \cdot 10^{-18}$. Pour le céto, les valeurs trouvées pour μ , entre 1 000 et 120 $\text{\AA}^2$, varient entre 0,9 et $1,06 \cdot 10^{-18}$.

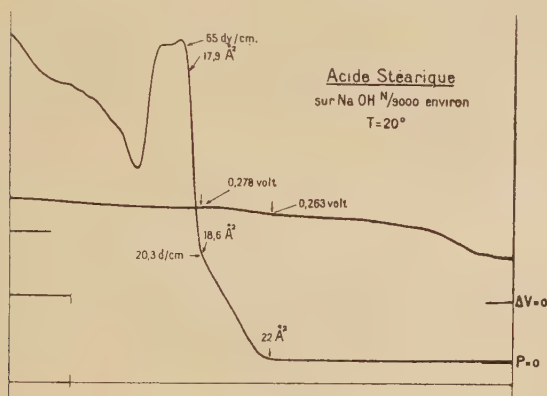


Fig. 25.

Il y a donc certainement dans le ΔV observé une part qui varie avec la concentration superficielle et qui semble intervenir, assez brusquement, surtout lorsque la couche passe à la phase condensée. Il y aurait déformation mutuelle des dipôles.

Mais la nature du support intervient aussi pour modifier la valeur du moment dipolaire. Schulman et Hughes ⁽¹⁾ ont étudié l'action de la solution sous-jacente sur la différence de potentiel observée. On trouvera tous les détails

⁽¹⁾ *Proc. Roy. Soc.*, **138**, p. 430 (1932).

dans leur mémoire. Leurs mesures ont porté toujours sur la valeur de ΔV à la saturation. Avec l'acide myristique, par

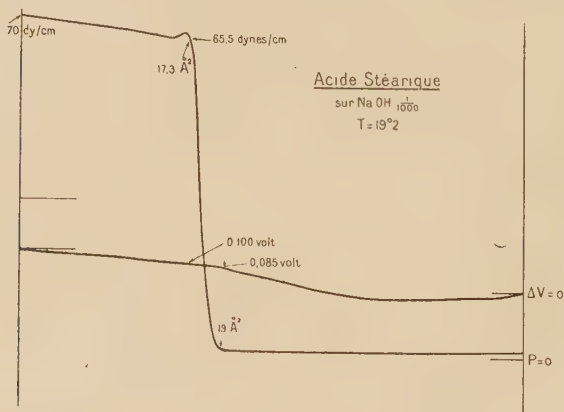


Fig. 26.

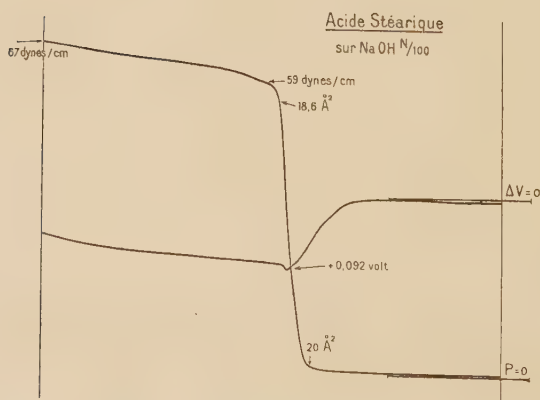


Fig. 27.

exemple, cette valeur de ΔV_{∞} , d'abord négative dans la région acide, décroît progressivement lorsque le pH augmente, change de signe vers pH 10 et tend vers +0,060 volt,

alors que la couche commence à devenir soluble sur ce support alcalin.

En mesurant ΔV sur de l'eau à un pH alcalin, on trouverait donc pour μ des valeurs encore plus petites : on voit donc le peu d'importance absolue qu'il faut attacher à sa valeur. Guyot avait signalé qu'en étalant des couches d'acide gras sur une solution alcaline, il avait observé un accroissement de la différence de potentiel ⁽¹⁾. Le Tableau III résume les résultats obtenus dans le présent travail. Les valeurs de μ y ont été calculées, à titre d'indication, d'après la relation ci-dessus. Les mesures de la différence de potentiel n'ont pas porté seulement sur la valeur ΔV_{∞} à la saturation. On verra sur les figures 25, 26, 27, que la valeur de ΔV peut changer de signe au cours même de la compression. La forme de l'isotherme des pressions se modifie aussi nettement et, à partir d'une certaine concentration en NaOH, c'est toute la courbe des ΔV qui se trouve du côté des différences de potentiel positives ⁽²⁾. Il n'y a en somme plus de changement du signe du feuillet électrique, qui est initialement positif. Il y a là une modification plus profonde de la molécule, probablement formation du sel alcalin.

Déjà sur l'eau distillée, l'acide oléique, dans la région de vaporisation, donne des valeurs de +0,060. Tous ces faits s'expliquent si l'on admet qu'il se produit au contact de l'eau une dissociation partielle de l'acide gras, le départ de l'ion H modifiant et changeant même le signe du dipôle. Cette ionisation est d'ailleurs d'autant plus faible que la couche est plus concentrée, et d'autant plus forte que le pH de l'eau est plus élevé.

(1) *Ann. de Phys., loc. cit*, p. 604.

(2) Sur les clichés, c'est les chutes de potentiel, c'est-à-dire les V négatifs, qui sont toujours portées sur la partie supérieure de l'axe des ordonnées.

TABLEAU III

	$\bar{A}^2$	ΔV (volts)	$\mu \times 10^{-18}$ (u. e. s.)
<i>Acide stéarique</i>			
sur HCl N/500 ($T = 22^\circ$)	23,5 19,2 18,7	0,380 0,405 0,400	0,237 0,206 0,198
sur NaOH N/5 000 ($21^\circ 5$)	20 18	0,160 0,185	0,085 0,088
Eau distillée (18°)	24,6 20,4	0,375 0,390	0,245 0,210
sur NaCl 6 0/00 (20°)	24,5 21,4 20	0,235 0,265 0,265	0,153 0,150 0,142
<i>Acide oléique</i>			
sur HCl N/100 (19°)	52 29	0,155 0,270	0,214 0,207
sur eau distillée (18°)	50 29	0,070 0,170	0,093 0,130
sur NaCl 6 0/00 (19°)	51,5 27	0,045 0,235	0,061 0,168
sur MnO_4K ($19^\circ 5$)	26 48 70 100 300 1 200	0,275 0,260 0,240 0,175 0,060 0,015	0,193 0,330 0,520 0,53 0,55 0,55
<i>Acide myristique</i>			
sur HCl N/500 (23°)	46,2 26,7 18,5	0,160 0,310 0,420	0,190 0,220 0,206
sur MnO_4K (20°)	49 26,3 sat...?	0,115 0,230 0,335	0,150 0,160
<i>Acide stéarolique</i>			
sur HCl N/100 (19°)	31 50	0,275 0,155	0,225 0,370
sur eau distillée (18°)	90 30 vapeur	0,100 0,200 +0,025	0,240 0,160

TABLEAU III (suite).

	$\text{\AA}^2$	ΔV (volts)	$\mu \times 10^{-18}$ (u. e. s.)
<i>Acide taririque</i>			
sur eau distillée (20°).	58 28	0,108 0,230	0,166 0,170
sur HCl N/100 (17°)	58 29,5	0,193 0,340	0,297 0,266
<i>Acide diiodostéarolique</i>			
sur eau distillée (18°).	41 33,3	0,100 0,140	0,109 0,123
sur eau iodée (18°).	40 33	0,120 0,155	0,128 0,136
<i>Trilaurine</i>			
sur eau distillée (7°7).	111 90 61	0,400 0,450 0,690	1,18 1,07 1,11
sur HCl N/500 (22°)	111 77	0,392 0,517	1,04 1,05
sur NaCl 6 0/00 (19°)	119 80	0,330 0,445	1,04 0,94
sur AlCl ₃ (20°)	111 73	0,360 0,485	1,06 0,94
<i>Trioléine</i>			
sur eau distillée (7°1).	134 95	0,265 0,327	0,94 0,83
sur HCl N/500 (22°)	130 96	0,318 0,386	1,10 0,98
<i>Taririne</i>			
sur eau distillée (5°6).	132 84	0,340 0,470	1,19 1,05
sur permanganate (21°6).	171 145 137 104 64	0,180 0,220 0,235 0,300 0,430	0,82 0,85 0,85 0,82 0,73
<i>Tribenzoïne</i>			
sur eau distillée (T = 3°)	73 59	0,515 0,555	1,00 0,870

TABLEAU III (*suite et fin*).

	$\text{\AA}^2$	ΔV (volts)	$\mu \times 10^{-18}$ (u. e. s.)
<i>Oxy-stéarate d'éthyle</i> sur eau distillée (19°)	200	0,148	0,78
	100	0,206	0,78
	22,3	0,186	0,110
<i>Géto-stéarate de méthyle</i> sur eau distillée (19°).	545	0,018	0,75
	515	0,068	0,93
	200	0,205	1,09
	150	0,270	1,07
	117	0,340	1,06
	18,3	0,515	0,250

Pour résumer, trois facteurs interviendraient pour modifier la valeur de μ :

1° Une déformation du dipôle à partir du moment où commencent à jouer les forces de cohésion. C'est elle qui serait presque exclusivement responsable de la chute de la valeur du moment que l'on observe dans la compression des couches solides (exemple : acide stéarique entre 23,5 et 19 $\text{\AA}^2$).

2° La dissociation. Elle dépend du pH de l'eau. Elle intervient plus fortement pour les acides que pour les triglycérides. Plus pour les acides non saturés dont la constante de dissociation est toujours plus élevée. Elle dépend de la concentration en ions H de l'eau et est d'autant plus accusée que la concentration superficielle est plus faible. D'où cet accroissement du moment que l'on observe avec l'acide oléique, sur l'eau distillée, en passant de 56 $\text{\AA}^2$ à 28 $\text{\AA}^2$.

3° La nature des ions présents dans l'eau. Le pH n'est pas à considérer seul indépendamment de la nature des ions. On voit en effet que sur la solution de NaCl, qui était à un pH de 5,5, l'acide stéarique à un moment plus faible

que sur l'eau distillée à pH égal ($\mu = 0,15$ au lieu de $0,21 \cdot 10^{-18}$).

Ne rentre pas dans ce dernier cas, celui où les ions se combinent avec la couche et où le moment résultant est, somme toute, celui d'une autre substance que celle qui a été déposée. Remarquons en passant que la démarcation dans le passage de l'un des cas à l'autre est peu nette.

Nous avons vu que la nature des ions intervenait également dans les variations observées dans la température d'extension ou de fusion des couches et que l'on aboutissait à des résultats incohérents en ne faisant intervenir que le pH. Cette étude n'a été qu'amorcée et nous comptons la poursuivre en étudiant systématiquement les propriétés des couches étalées sur des solutions d'acides, de bases et de sels de nature très différentes, et en particulier, renfermant des ions polyvalents.

Par la modification que ces facteurs apportent en même temps dans la constitution de la couche et dans la différence de potentiel, nous disposons d'un moyen d'étudier d'une façon assez directe des phénomènes où interviennent à la fois des actions d'origine électrique et les forces de cohésion qui sont en corrélation avec celles-là.

D'autre part, étant donné l'intérêt que présentent pour la biologie, ces problèmes de physico-chimie des surfaces, il serait à souhaiter que l'on reprenne et poursuive l'étude des couches superficielles formées à partir de certaines protéines. Les quelques travaux sur ce sujet n'ont jamais été faits, du double point de vue des pressions superficielles et de l'effet électrique.

Ce travail a été poursuivi, de 1931 à 1936, au laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris.

Je suis très heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde gratitude à M. Jean Perrin, qui a bien voulu m'accueillir

dans son laboratoire et dont le précieux appui m'a permis de poursuivre mes recherches.

Je remercie M. André Marcelin et M. Jean Guastalla de m'avoir initié à la technique des couches monomoléculaires qu'ils avaient mise au point de façon si ingénieuse.

Je suis particulièrement reconnaissant à M. Francis Perrin pour l'intérêt si bienveillant qu'il a voulu porter à mes recherches et pour les nombreuses suggestions qu'il n'a cessé de me faire.

Que M. Pierre Auger, Chef de Travaux, qui sait entretenir au laboratoire une atmosphère de franche collaboration, trouve également ici l'expression de mes remerciements et de ma cordiale sympathie.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La Constitution des Liquides

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 juin 1936,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.



